



Institut
Pierre
Simon
Laplace

Spectroscopie de Diffusion

Pierre H. Flamant

Institut Pierre Simon Laplace

Laboratoire de Météorologie Dynamique

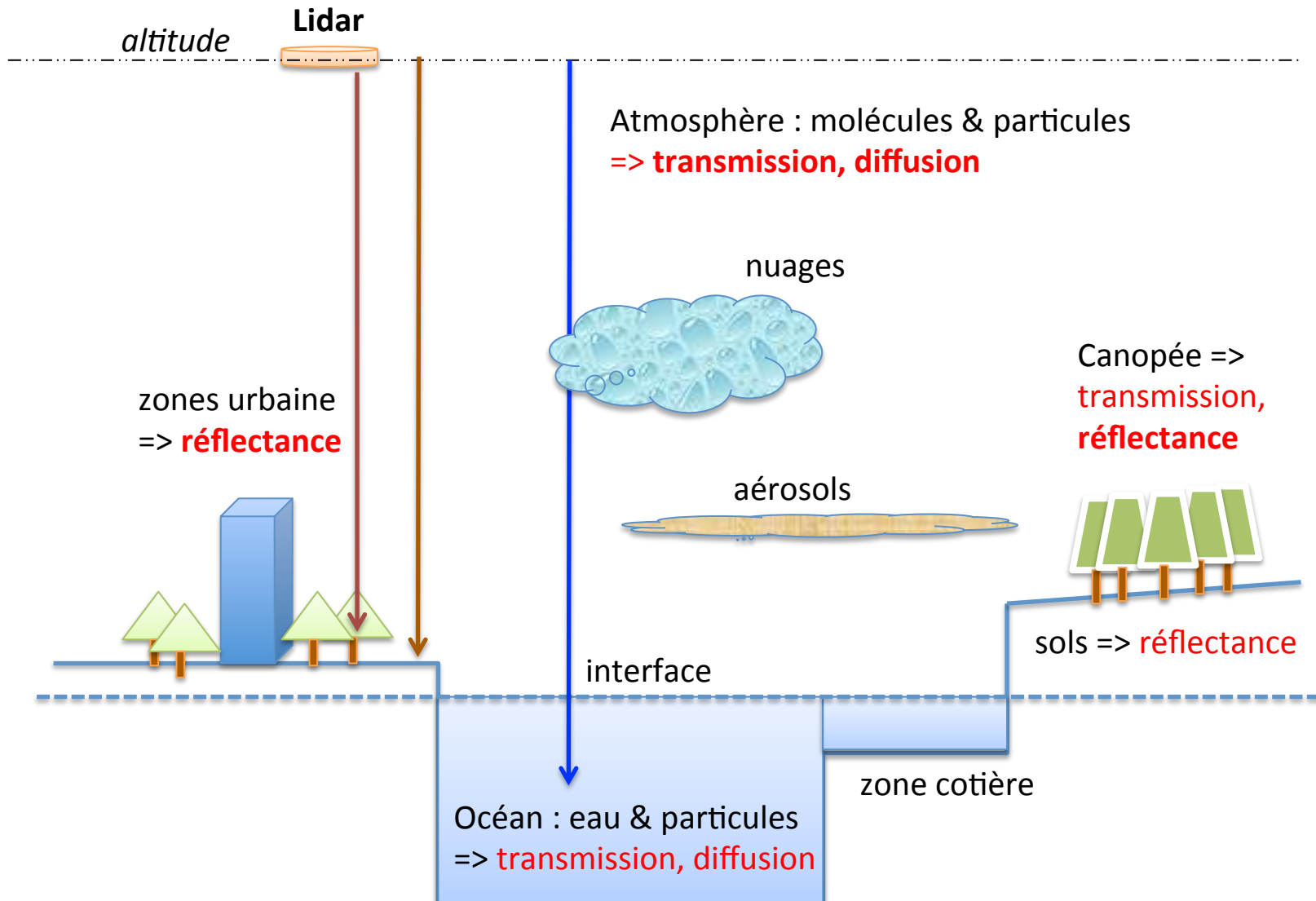
École Polytechnique, Palaiseau

Courriel: pierre.flamant@lmd.polytechnique.fr

Téléphone: 01 69 33 51 50



Les Milieux Étudiés

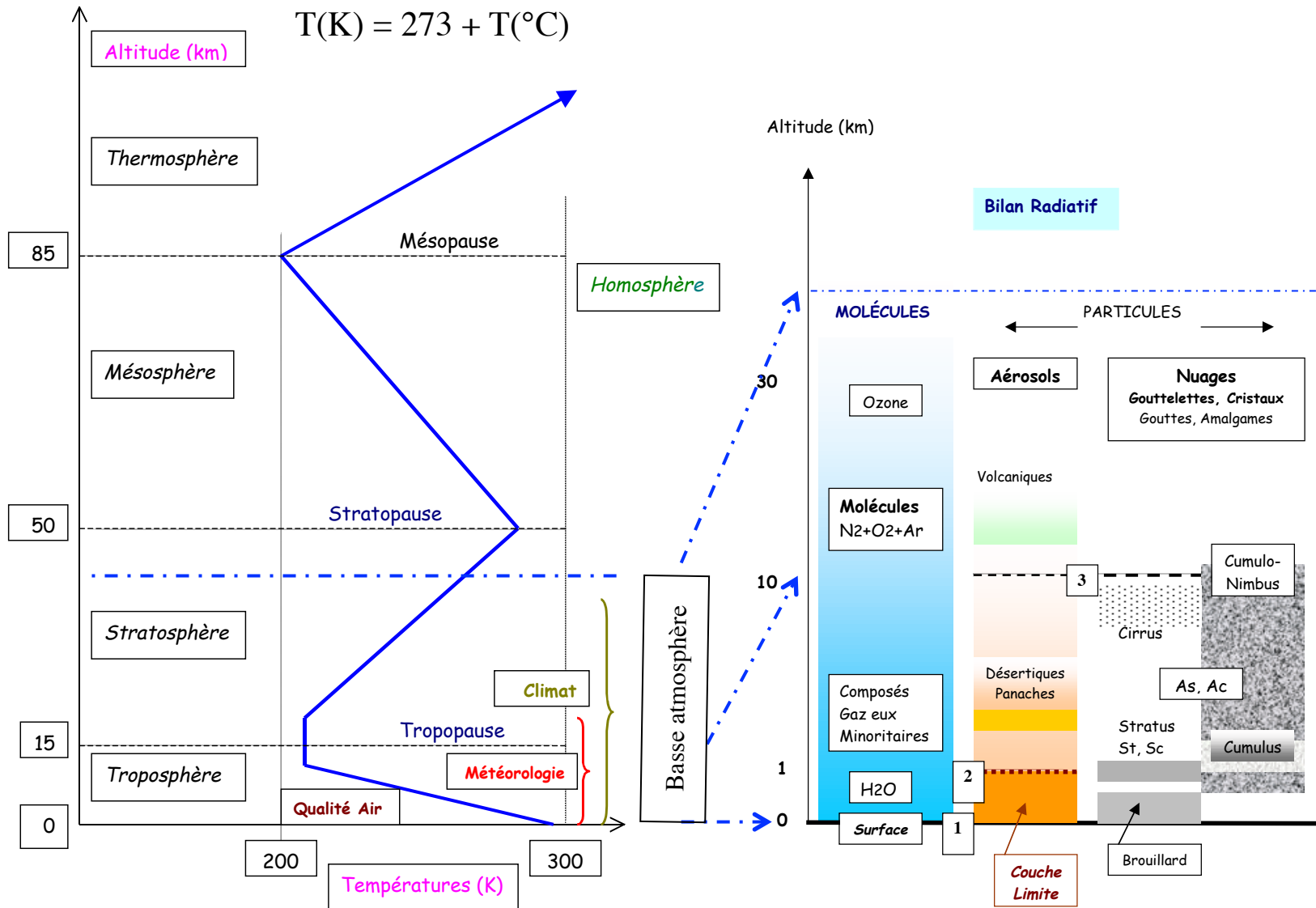




Institut
**Pierre
Simon
Laplace**

ATMOSPHERE

Structure et Composition

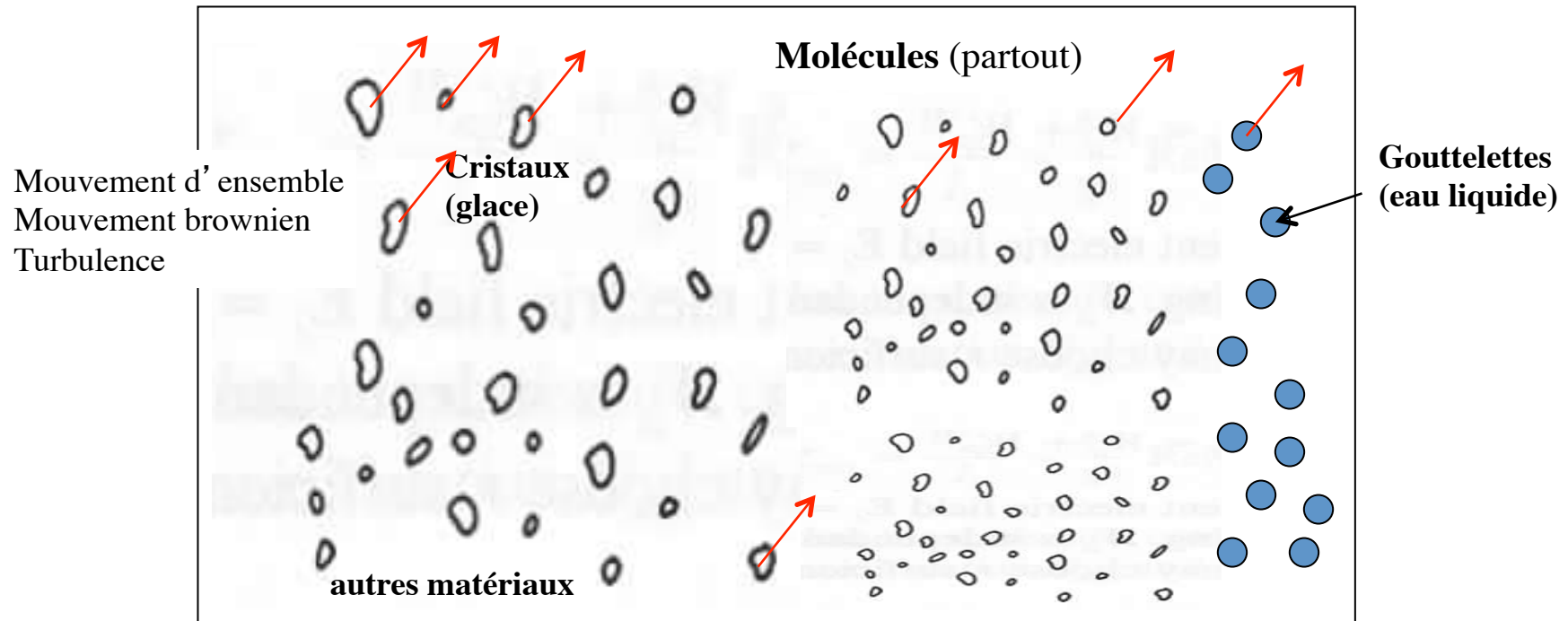


Milieu atmosphérique

Le milieu atmosphérique est constitué de molécules: N_2 , O_2 , Ar, vapeur d'eau, et de particules en suspension : aérosols, gouttelettes, cristaux, hydrométéores

Particules sub microniques indispensables pour former les gouttelettes: noyaux de condensation (CCN), et les cristaux: noyaux de congélation

Gouttelettes d'eau surfondues à $T \ll 0^\circ C$



Variables Macroscopiques

- Les molécules et les particules diffusent et absorbent les rayonnements électromagnétique
- Dans l'atmosphère les molécules et les particules diffusent et absorbent indépendamment les unes des autres à l'exception des milieux très (très) denses
- Les molécules diatomiques (N_2 , O_2) et l'argon ont des tailles de l'ordre de 0,1 nm, tandis que les plus grosses molécules (en nombre suffisant) ont des taille de l'ordre de 1 nm
- Pour calculer les coefficients de diffusion moléculaire on considère que toutes les molécules sont identiques
- Les particules présentent dans l'atmosphère, ont des tailles très variables comprises entre 0,1 nm et 1 mm
- Les gouttelettes nuageuse (eau liquide) sont de forme sphérique avec le même indice
- Les particules solides ont généralement des formes très différentes et des indices différents suivant les matériaux
- On doit calculer les coefficients de diffusion particulaire pour chaque classe de particule en tenant compte de la distribution en taille
- Les particules hygroscopiques peuvent changer de forme suivant le degré d'humidité en des temps courts

Variables Macroscopiques (1/2)

- Coefficient d'atténuation atmosphérique total en x :

$$\alpha(x) = \alpha_e(x) + \alpha_a(x)$$

- Coefficient d'extinction par diffusion :

$$\alpha_e(x) = \alpha_{e,m}(x) + \sum_i \alpha_{e,p}(x)$$

- Coefficient d'absorption :

$$\alpha_a(x) = \sum_j \alpha_{a,m,j}(x) + \sum_i \alpha_{e,p,i}(x)$$

- Chaque coefficient d'extinction par diffusion et d'absorption s'exprime comme le produit d'une section efficace par une concentration :

$$\alpha_e(x) = \sigma_e N(x)$$

- Connaissant les concentrations on calcule les sections efficaces d'extinction moyen des théories appropriées : σ_e
- Pour les molécules les sections efficaces d'absorption sont obtenues au moyen de bases de données (GEISA, HITRAN)
- Pour les particules on calcule σ_a

Variables Macroscopiques (2/2)

- Coefficient de rétrodiffusion atmosphérique total en un point x :

$$\beta_{\pi}(x) = \beta_{\pi,m}(x) + \beta_{\pi,\rho}(x)$$

- Coefficient de rétrodiffusion moléculaire : $\beta_{\pi,m}(x)$

- Coefficient de rétrodiffusion particulaire : $\beta_{\pi,\rho}(x) = \sum_i \beta_{\pi,\rho,i}(x)$

- Chaque coefficient de rétrodiffusion s'exprime comme le produit d'une section efficace différentielle par une concentration

$$\beta_{\pi}(x) = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varpi} \right|_{\pi} N(x)$$

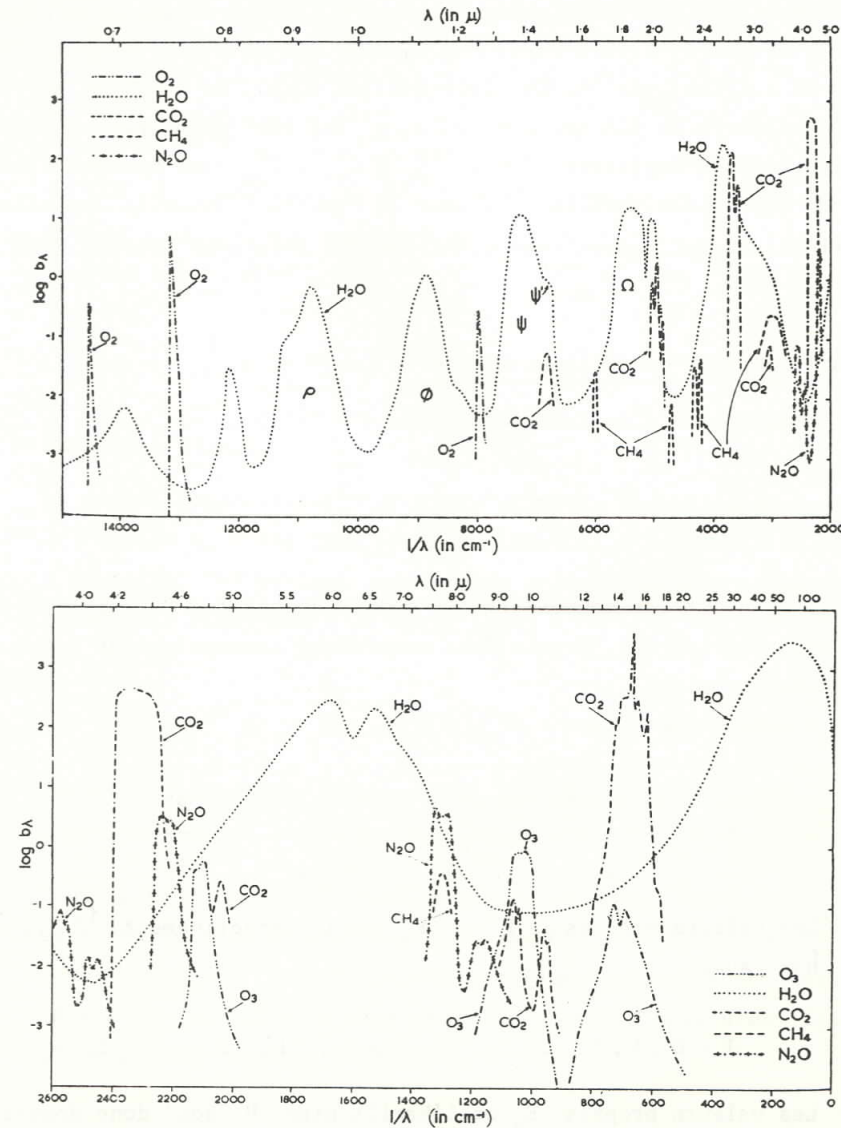
- Connaissant les concentrations on calcule les sections efficaces différentielles de rétrodiffusion moyen des théories appropriées

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varpi} \right|_{\pi,m} \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varpi} \right|_{\pi,\rho,i}$$

- La totalité de l'intensité diffusée est égale à l'intensité soustraite au faisceau laser par diffusion

$$\int_{4\pi} \beta_{\varpi}(y) d\varpi = \alpha_e(x)$$

Absorption moléculaire



- Les molécules d'intérêt atmosphérique sont plutôt des petites molécules

Énergie d'une molécule

- Énergie électronique E_e transition entre états électroniques ΔE_e dans le domaine UV et visible
- Énergie vibrationnelle E_v transition entre états vibrationnels ΔE_v dans le proche IR et l'IR
- Énergie de rotation E_r transitions entre états rotationnels ΔE_r dans l'IR lointain
- Bandes d'absorption dues à des transitions entre états vibrationnels pour les molécules atmosphériques

Application	Support de la mesure	Signature de la mesure
Structure, propriétés optiques et microphysiques des couches d'aérosols, des nuages et de la couche limite atmosphérique	Diffusion élastique par les particules (diffusion de type Mie) Diffusion élastique par les molécules (diffusion Rayleigh) pour étalonner	élastique par les particules Dépolarisation par les particules non sphériques
Profils de température dans la stratosphère (sans aérosols)	Diffusion élastique (Rayleigh) par l'air	Diffusion élastique (Rayleigh) par l'air & approximation hydrostatique
Profils de température dans la troposphère (avec aérosols)	Diffusion inélastique Raman spontanée par les molécules d'azote (N ₂) & approximation hydrostatique	Diffusion inélastique Raman spontanée par les molécules d'azote (N ₂) & approximation hydrostatique
Profils de rapport de mélange de la vapeur d'eau, ozone, etc	Diffusion inélastique Raman spontanée	Diffusion inélastique Raman spontanée
Profils de concentration de gaz minoritaires (vapeur d'eau, ozone, CO ₂ , CH ₄ , ...) & polluants (ozone, SO ₂)	Diffusion élastique Rayleigh et Mie	Absorption spécifique par le composé étudié : H ₂ O, O ₃ , CO ₂ , autres
Profils de vitesse et de turbulence	Diffusion élastique par les particules ou les molécules	Déplacement de fréquence par effet Doppler, élargissement du spectre diffusé par turbulence



Institut
Pierre
Simon
Laplace

1- MOLÉCULES

Diffusion élastique (sans changement de longueur d'onde)

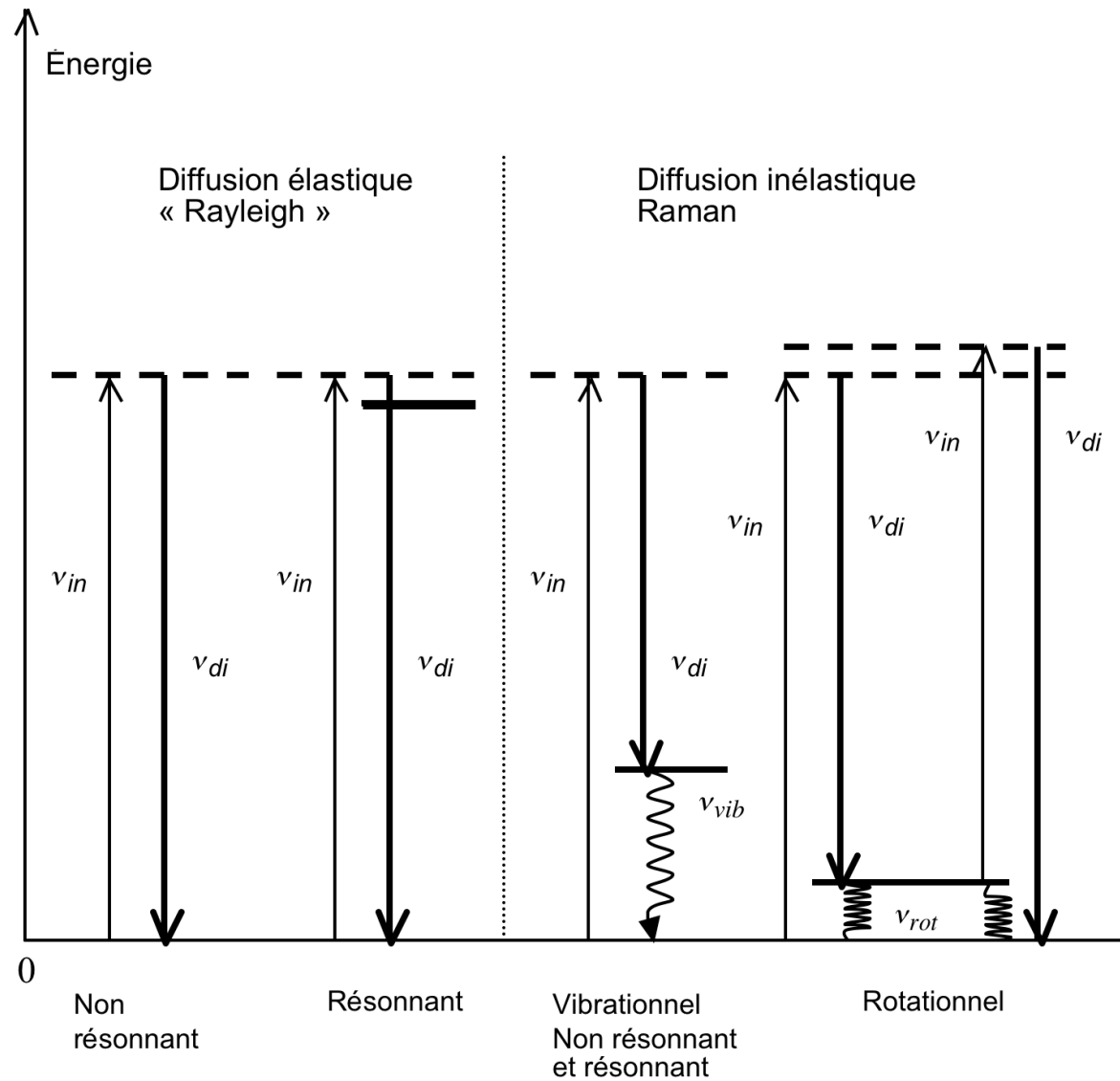
- Pour les molécules, on calcule la section efficace d'extinction et la section efficace différentielle de rétrodiffusion au moyen de la théorie de Rayleigh (Rayleigh-Brillouin)

Diffusion Raman non élastique (avec changement de longueur d'onde)

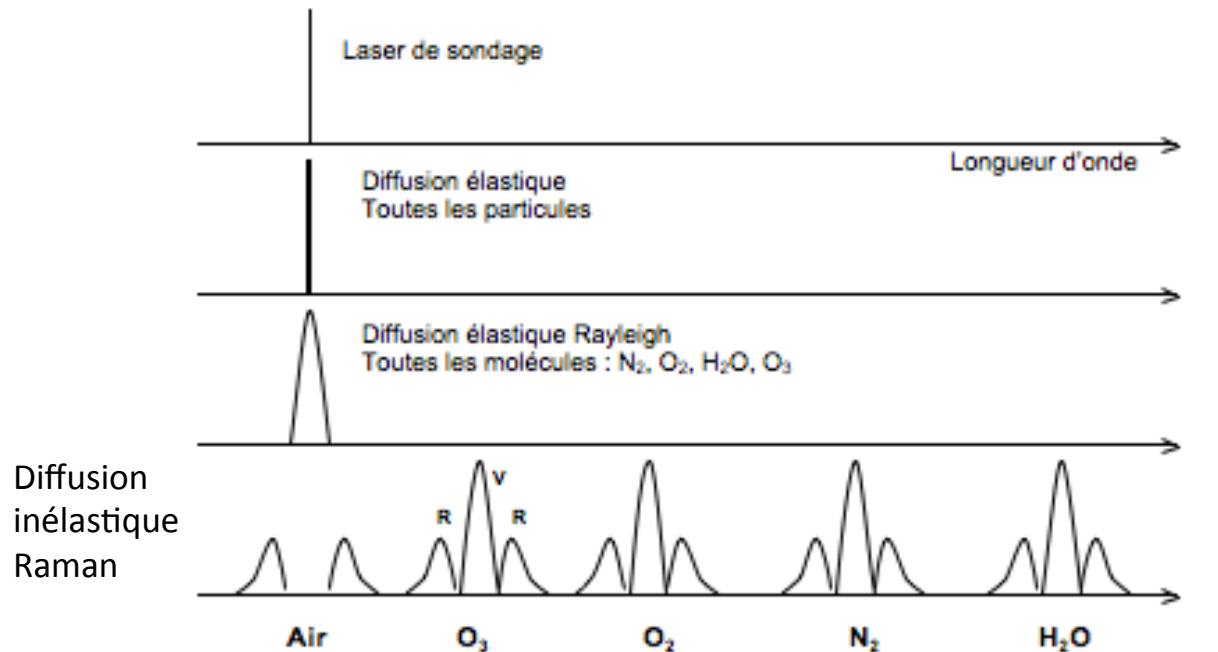
- Vibrationnelle
- Rotationnelle



Échange d'énergie intra moléculaire

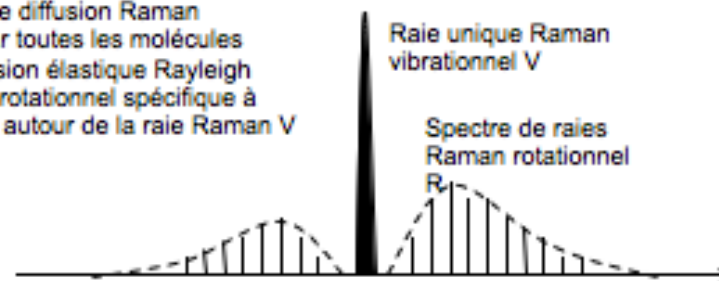


Spectre Moléculaire de Diffusion (1/2)

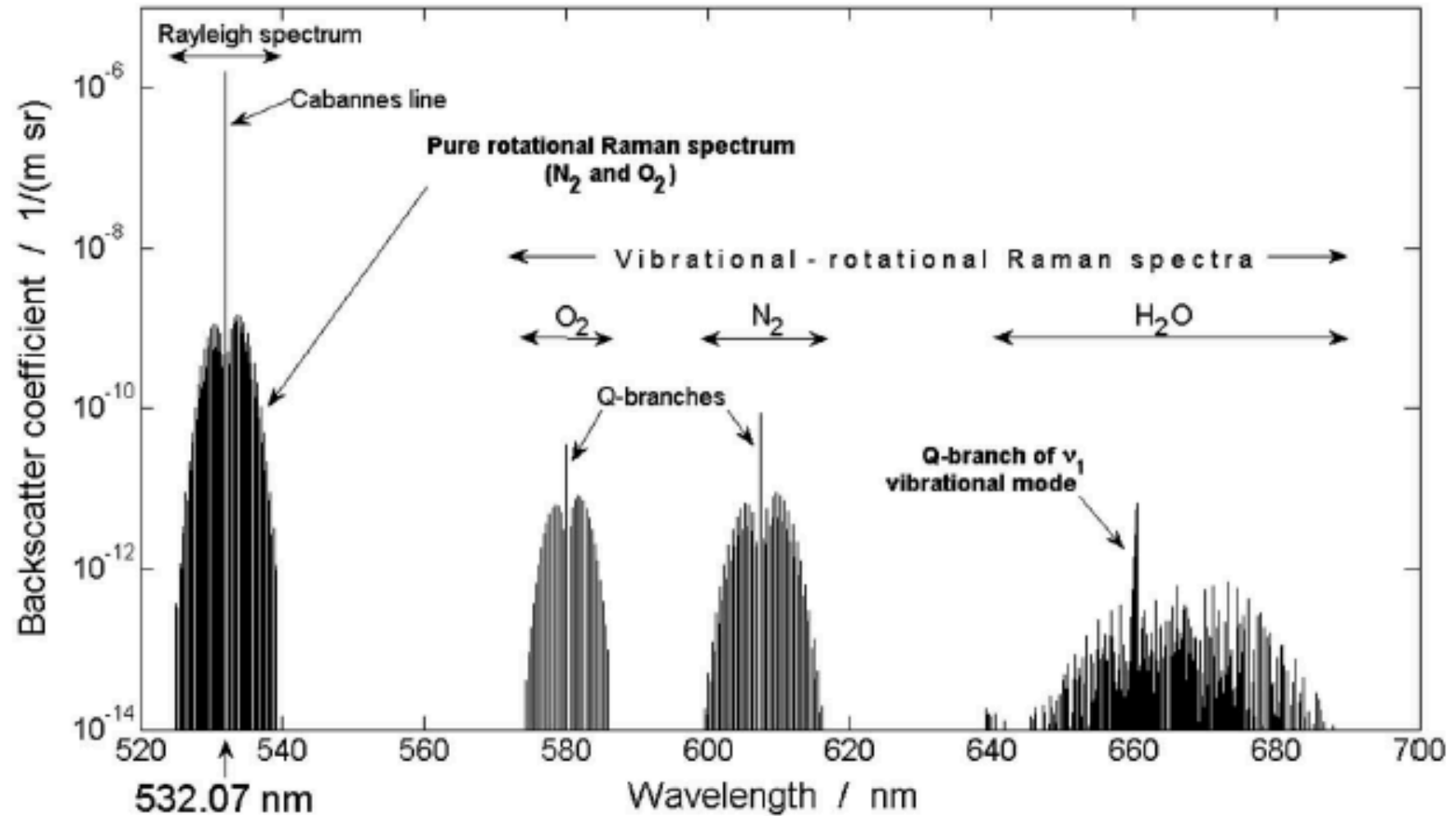


Diffusions inélastiques Raman

- Raie unique de diffusion Raman vibrationnel (V) spécifique à chaque molécule
- Spectre de raie de diffusion Raman rotationnel (R) par toutes les molécules autour de la diffusion élastique Rayleigh
- Diffusion Raman rotationnel spécifique à chaque molécule autour de la raie Raman V



Spectre Moléculaire de Diffusion (2/2)



Behrent

Diffusion « Rayleigh »

- Le spectre diffusé a une forme gaussienne qui reproduit la distribution des vitesses des molécules sur la ligne de visée (les molécules se déplacent dans toutes les directions, la projection des vitesses conduit à observer des vitesses relatives positives et négatives)
- Le spectre est centré sur la fréquence (longueur d'onde) du Laser ν_0 (λ_0), $\delta\nu$ demie largeur à 1/e :

$$f(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \delta\nu} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\delta\nu}\right)^2\right] \quad \delta\nu = \frac{2}{\lambda} \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

$$\delta\nu(\text{MHz}) = \frac{676}{\lambda(\mu\text{m})}$$

- $\Delta\nu$ demie largeur à mi-hauteur :

$$\Delta\nu = 2\sqrt{\ln 2} \delta\nu$$

Diffusion « Rayleigh »

Diffusion élastique moléculaire (Rayleigh)

- Coefficient d'extinction par diffusion

$$\alpha_{e,m} (m^{-1}) = 2,89 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\rho(hP)}{T(K) [\lambda(\mu m)]^{-4,08}}$$

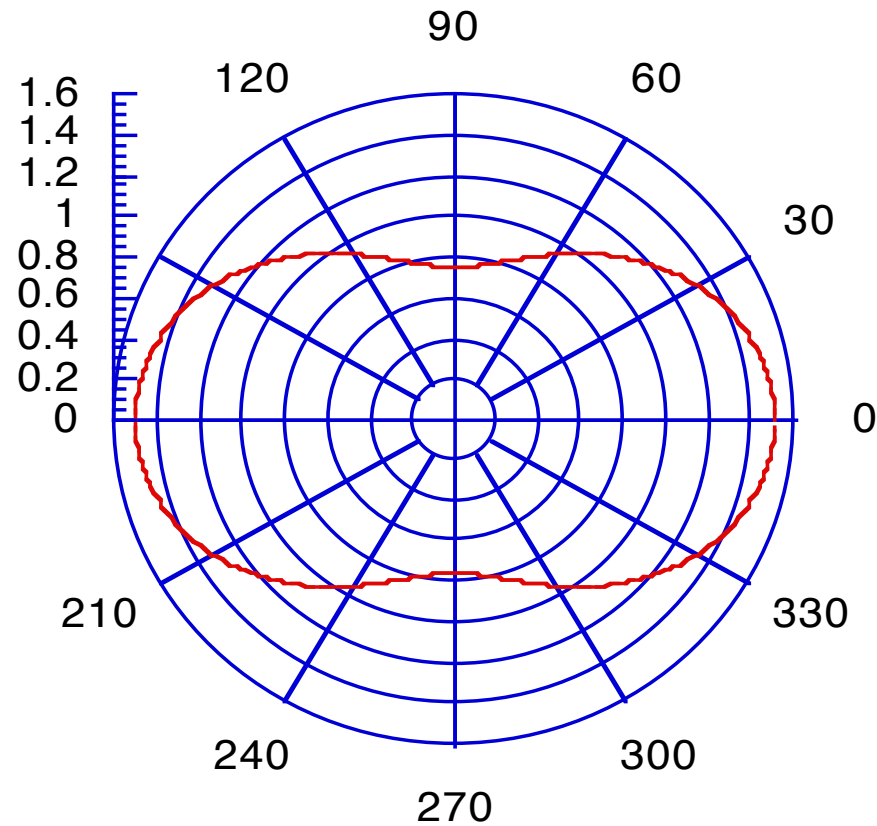
- Coefficient de rétrodiffusion

$$\beta_{\pi,m} (m^{-1} sr^{-1}) = \frac{3}{8\pi} \alpha_{e,m}$$

Indicatrice de Diffusion Moléculaire

- Lumière naturelle

$$P(\Theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2(\Theta))$$

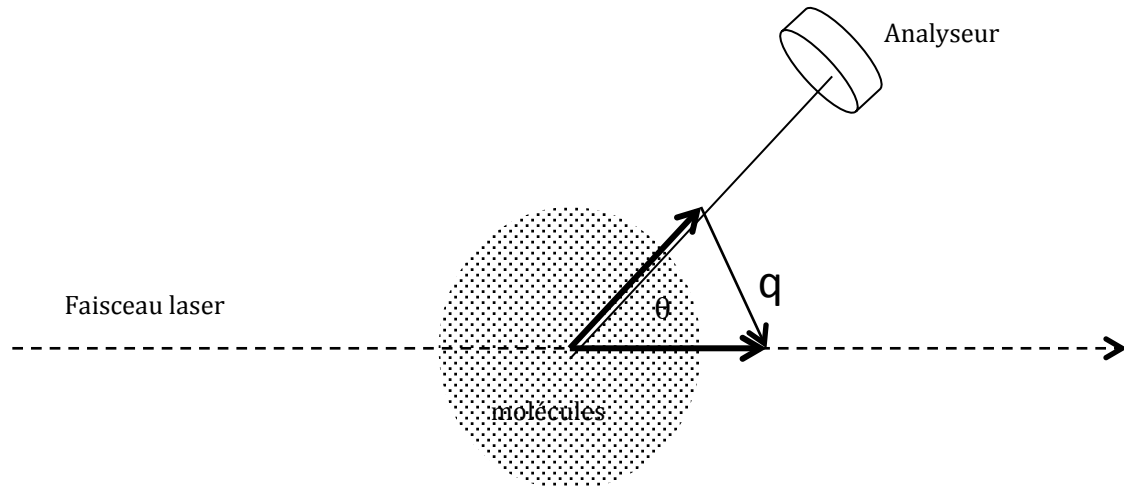


Effet Rayleigh-Brillouin

$$q = \frac{4\pi n_r}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

$$y = \frac{\lambda_{ac}}{2\pi l_m}$$

$$y = 0.23 \left[\frac{T(K) + 111}{T^2(K)} \right] \left[\frac{P(atm) \lambda(nm)}{\sin(\theta/2)} \right]$$



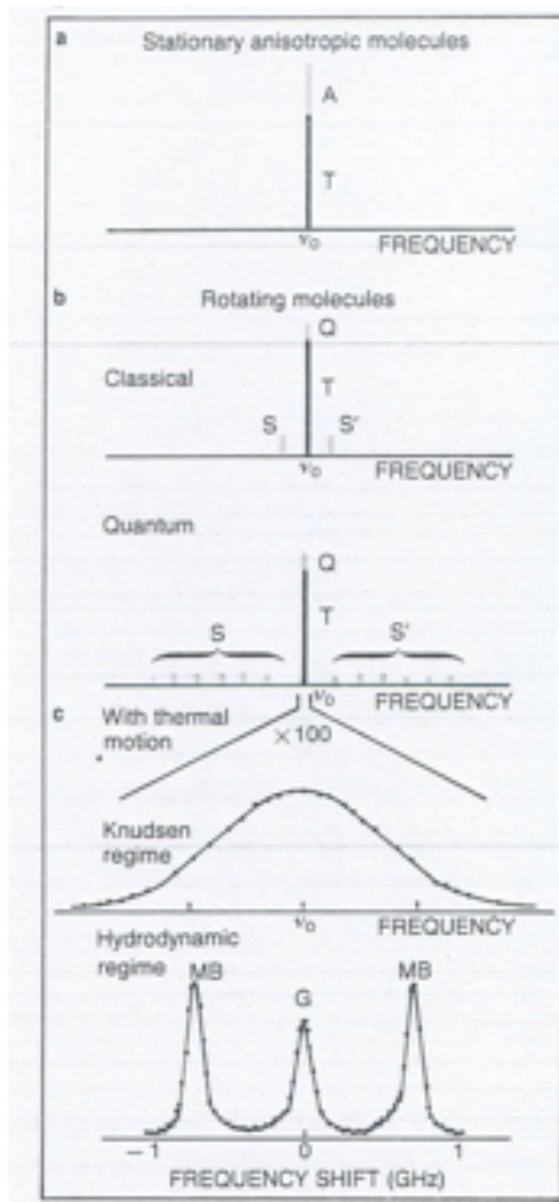
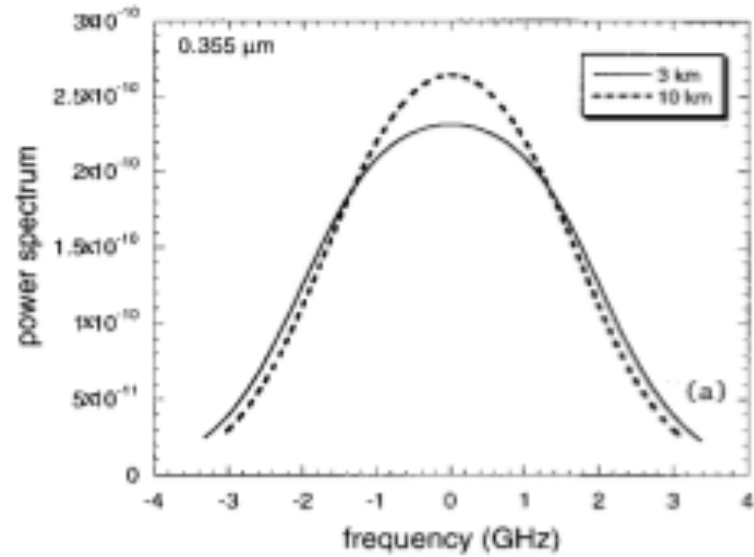


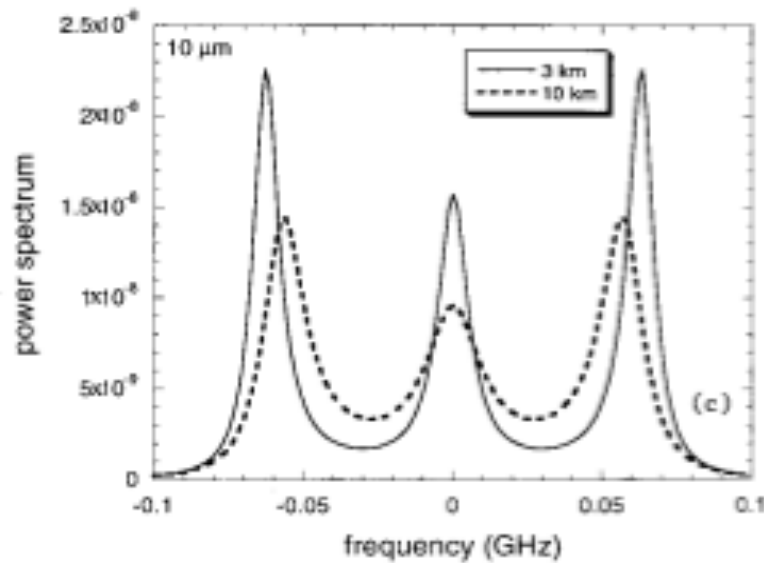
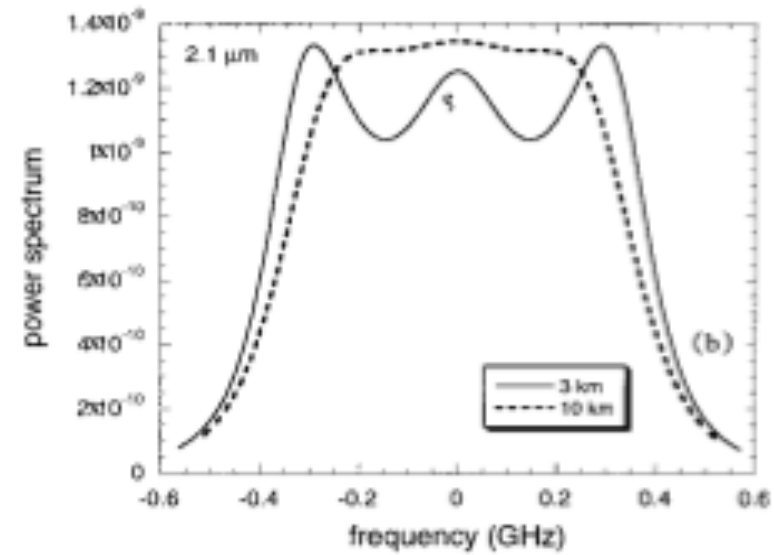
Figure 2.1.

Spectral distribution of scattered monochromatic light. **a** The effect of molecular anisotropy alone gives two components in the scattered light: A depolarized incoherent anisotropy radiation (A), and a coherent part (T) due to the isotropic part of the polarizability. Both have the same frequency (ν_0) as the incident radiation. **b** Effects of molecular rotation. A splits classically into equal Stokes (S) and anti-Stokes (S') components, and an unshifted part, Q. All three components have the same depolarization ρ'' , given in table 1. $S + S' = W$, the rotational Raman wing, and $Q + T = C$, the Cabannes line listed in table 2. Quantum mechanically, S and S' are unequal and split into rotational lines, forming the S branches of the rotational Raman band. The Q branch coincides with T, Placzek's "trace scattering" (scaled to 180 in table 2). **c** Effects of thermal motion become apparent when the frequency resolution is increased, here by a factor of 100. The profile of the Cabannes line depends on the density. At low densities molecules scatter independently, producing a Gaussian line-profile. At high densities the central Gross line (G, due to scattering from stationary density fluctuations) bisects the Mandel'shtam-Brillouin doublet (MB, due to scattering from moving density fluctuations, sound waves). In either case, the halfwidth of the whole pattern is proportional to $2\nu_0 (\nu/c) \times \sin(\theta/2)$. Bottom curve is actual data for nitrogen, from Q. H. Lao, P. E. Schoen, B. Chu, *J. Chem. Phys.* **64**, 3547 (1976). Figure 5

Spectre Rayleigh-Brillouin de l'Air



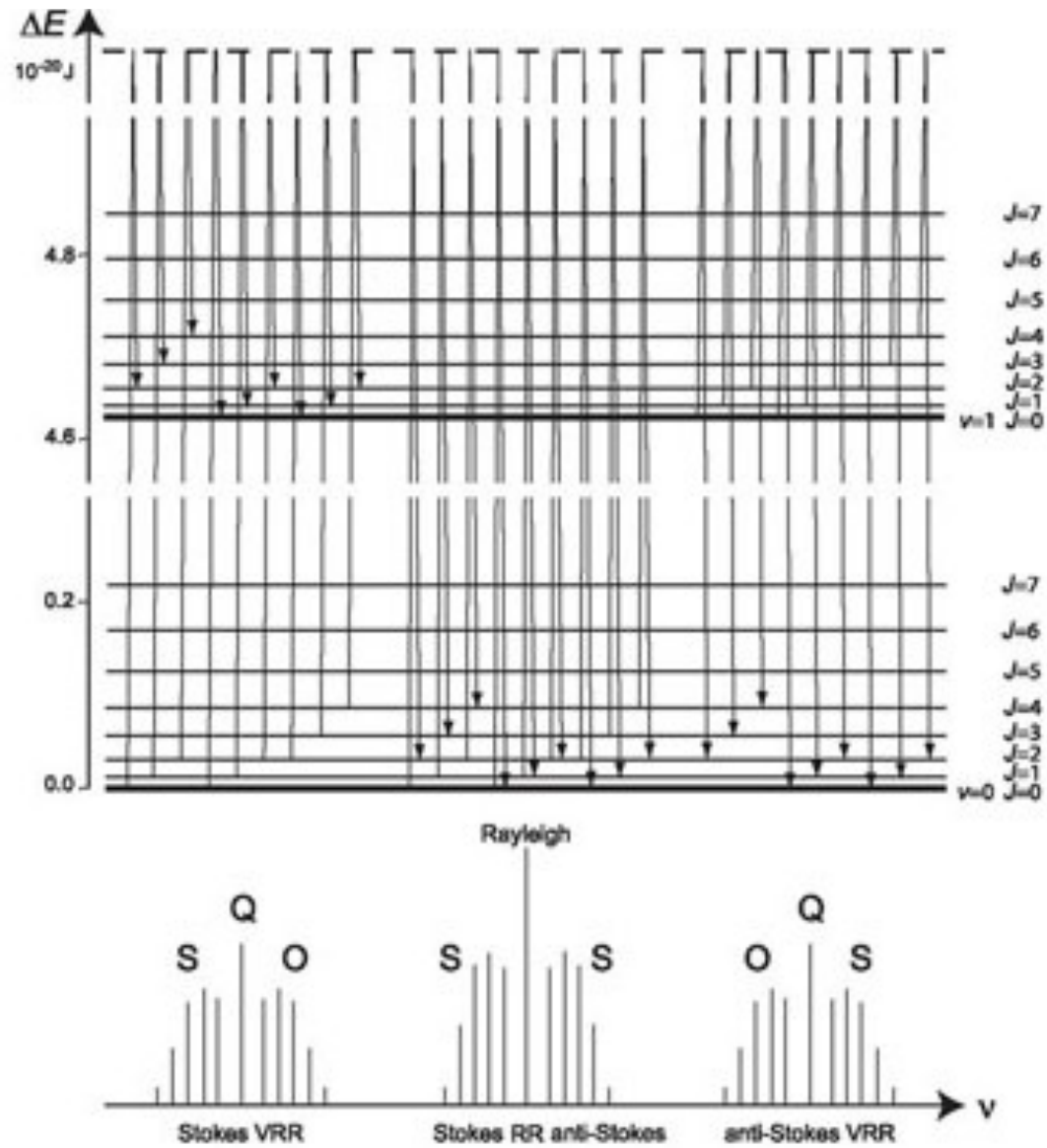
Rye 1998



Rétrodiffusion en fonction de la longueur d'onde et de la pression atmosphérique (2 km et 10 km d'altitude)



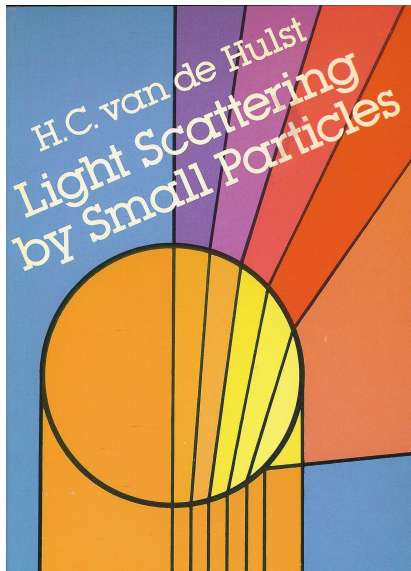
Raman Rotationnel





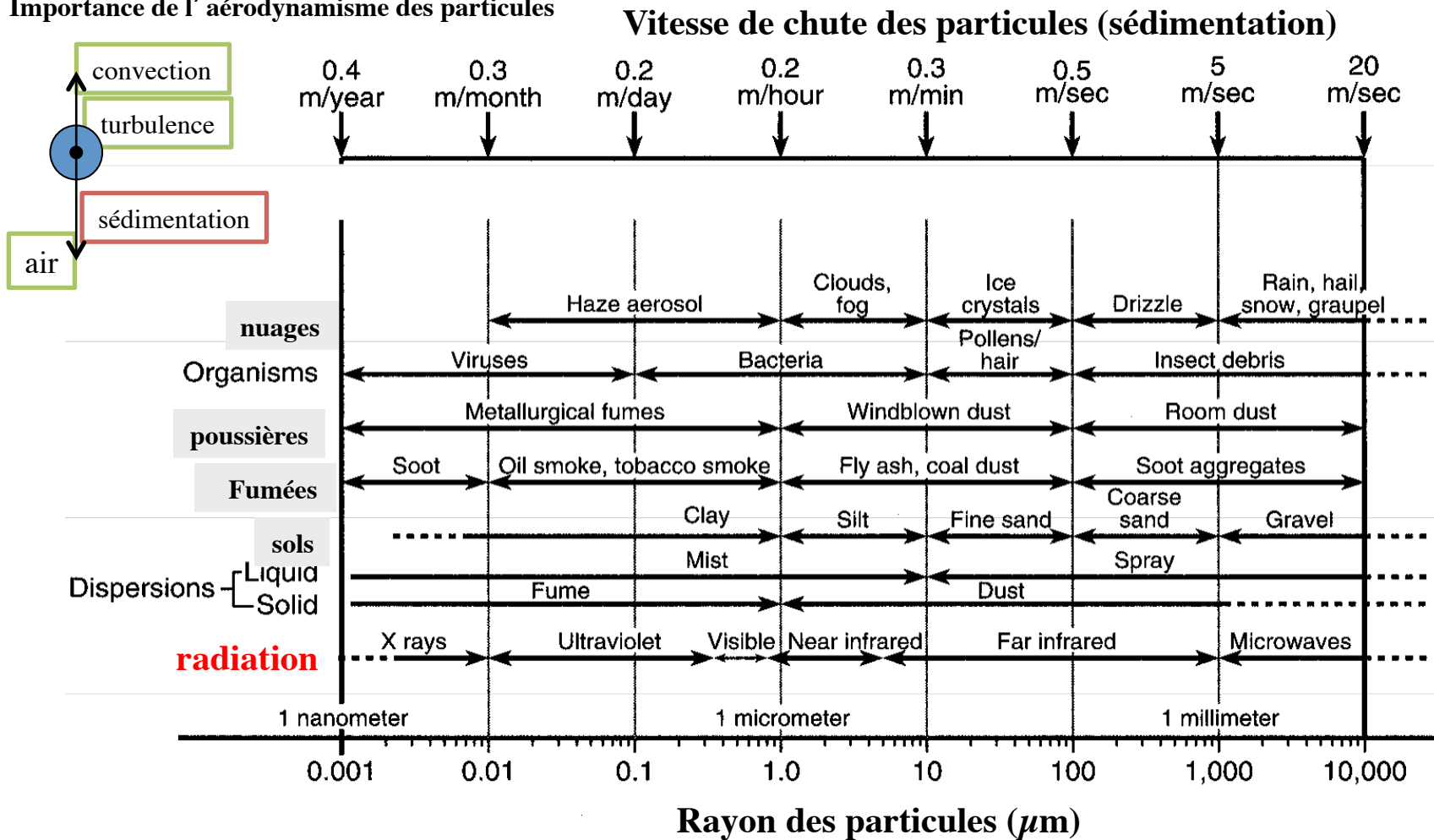
Institut
**Pierre
Simon
Laplace**

1.2- PARTICULES

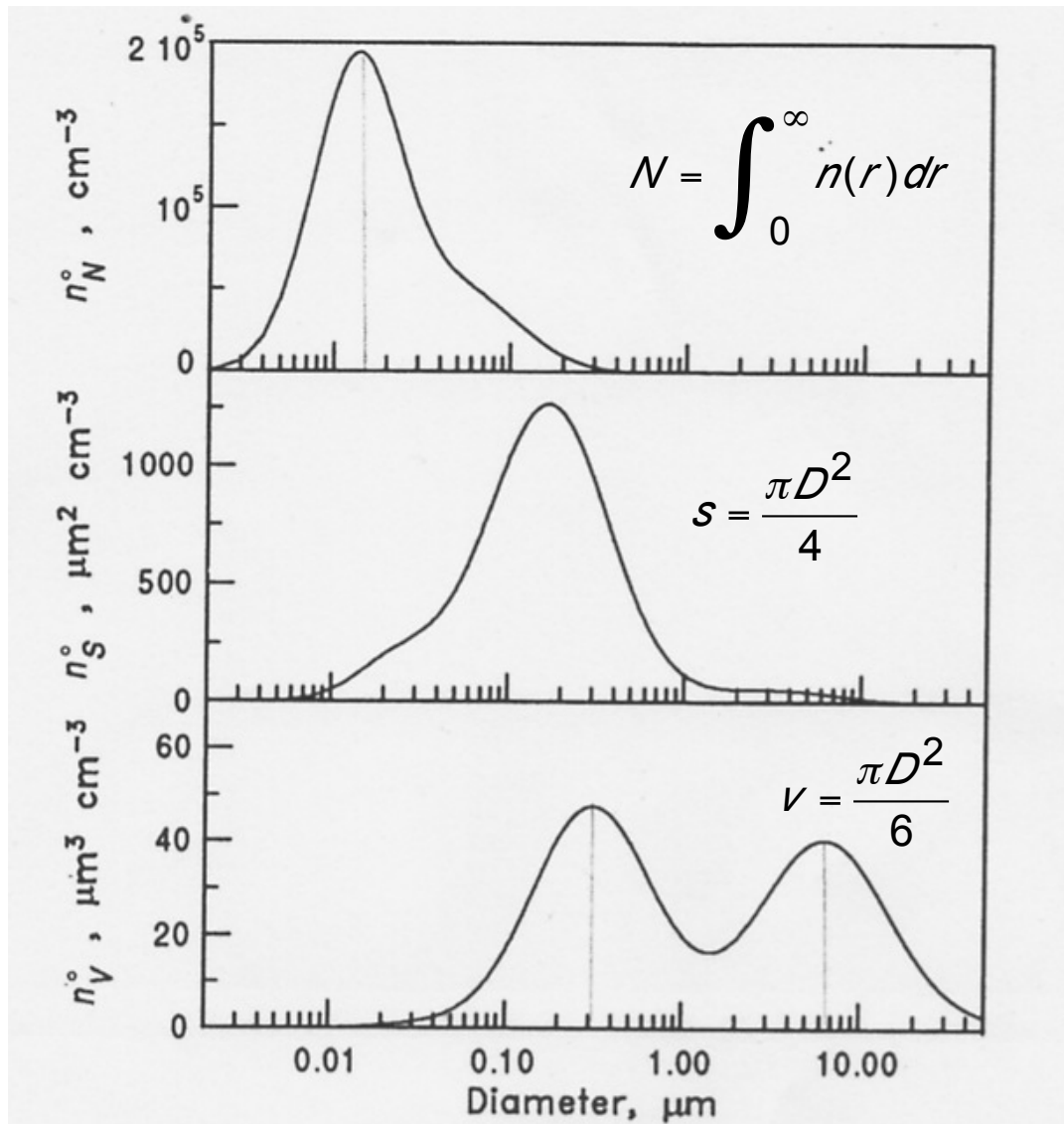


Particules Atmosphériques

Forces verticales exercées sur une particule
 Importance de l'aérodynamisme des particules



Aérosols Urbains



N : nombre total de particules par unité de volume

Distribution en taille : nombre de particules par unité de volume en fonction du diamètre (D)

Distribution en surface en fonction du diamètre

Distribution en volume (ou masse) en fonction du diamètre

Particules hygroscopiques



Régime de diffusion

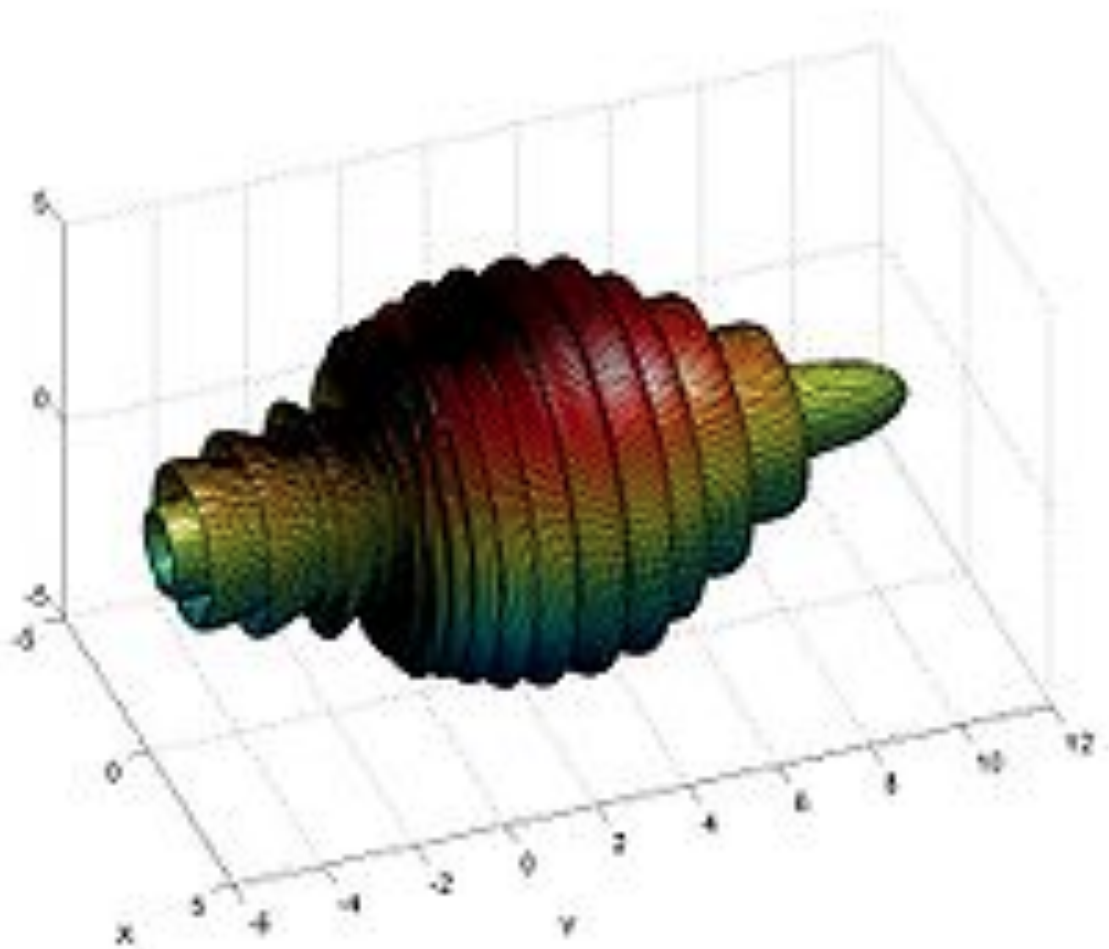
Diamètre $< 0.05 \mu\text{m}$ \rightarrow “Diffusion Rayleigh”

Diamètre $> 100 \mu\text{m}$ \rightarrow optique géométrique (diffraction, reflection, refraction des rayons lumineux) \Rightarrow lancer de rayons

$0.05 \mu\text{m} < \text{Diamètre} < 100 \mu\text{m}$ $\rightarrow D_p$ de l'ordre de λ , description par la “Théorie de Mie”

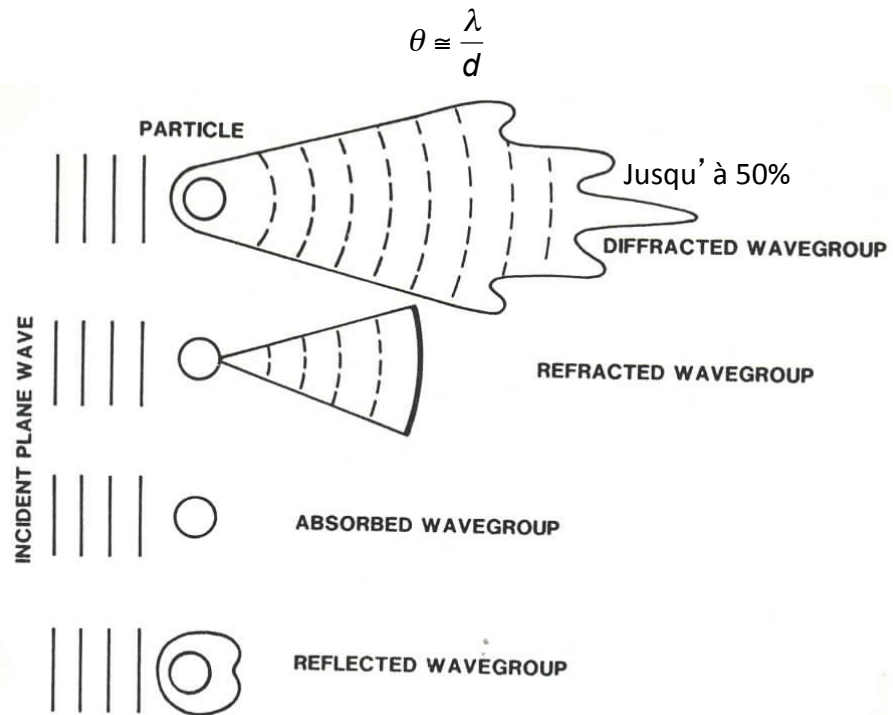
Paramètre de taille $x = \frac{2\pi a}{\lambda}$

Diffusion de « Mie »



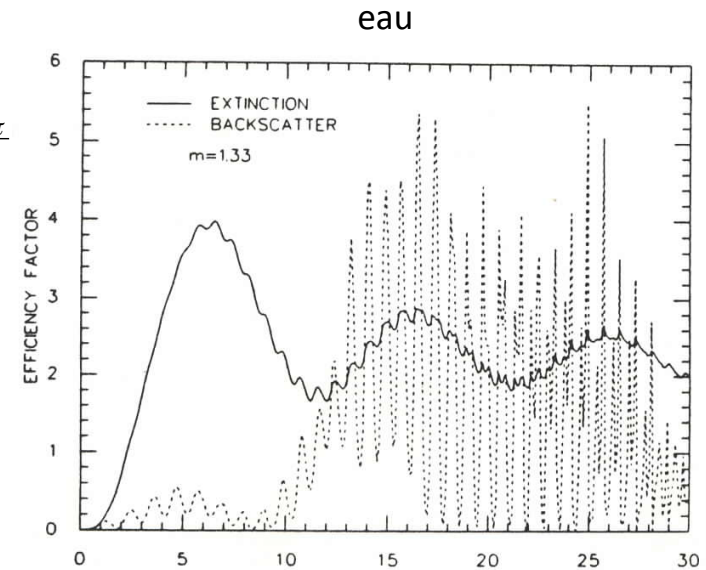
Représentation de la diffusion Mie pour une particule sphérique de 2 μm de rayon, éclairée par la gauche avec de la lumière rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$).

Diffusion de « Mie »



$$Q_b = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \omega} \right) \frac{\pi}{\pi r^2}$$

$$Q_e = \frac{\sigma_e}{\pi r^2}$$

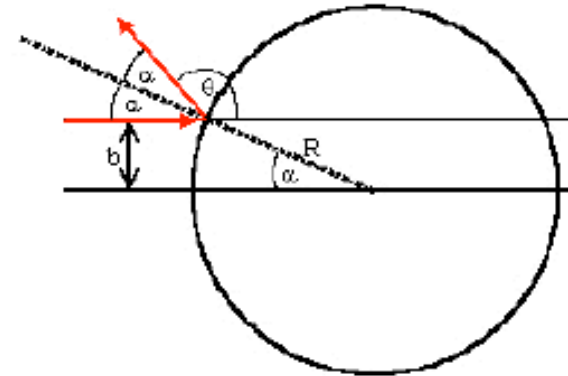


La section efficace de la diffusion de Mie pour une particule sphérique de rayon a pour une onde incidente plane de nombre d'onde k est :

$$\sigma_{eff} = \frac{10\pi}{3} a^2 (ka)^4 \quad \frac{d\sigma_{eff}}{d\Omega}(\theta) = a^2 (ak)^4 \left[\frac{5}{8} (1 + \cos^2 \theta) + \cos \theta \right]$$

Scattering phenomena: classical theory

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|$$



- For elastic scattering from a hard (impenetrable) sphere,

$$b(\theta) = R \sin \alpha = R \sin \left(\frac{\pi - \theta}{2} \right) = -R \cos(\theta/2)$$

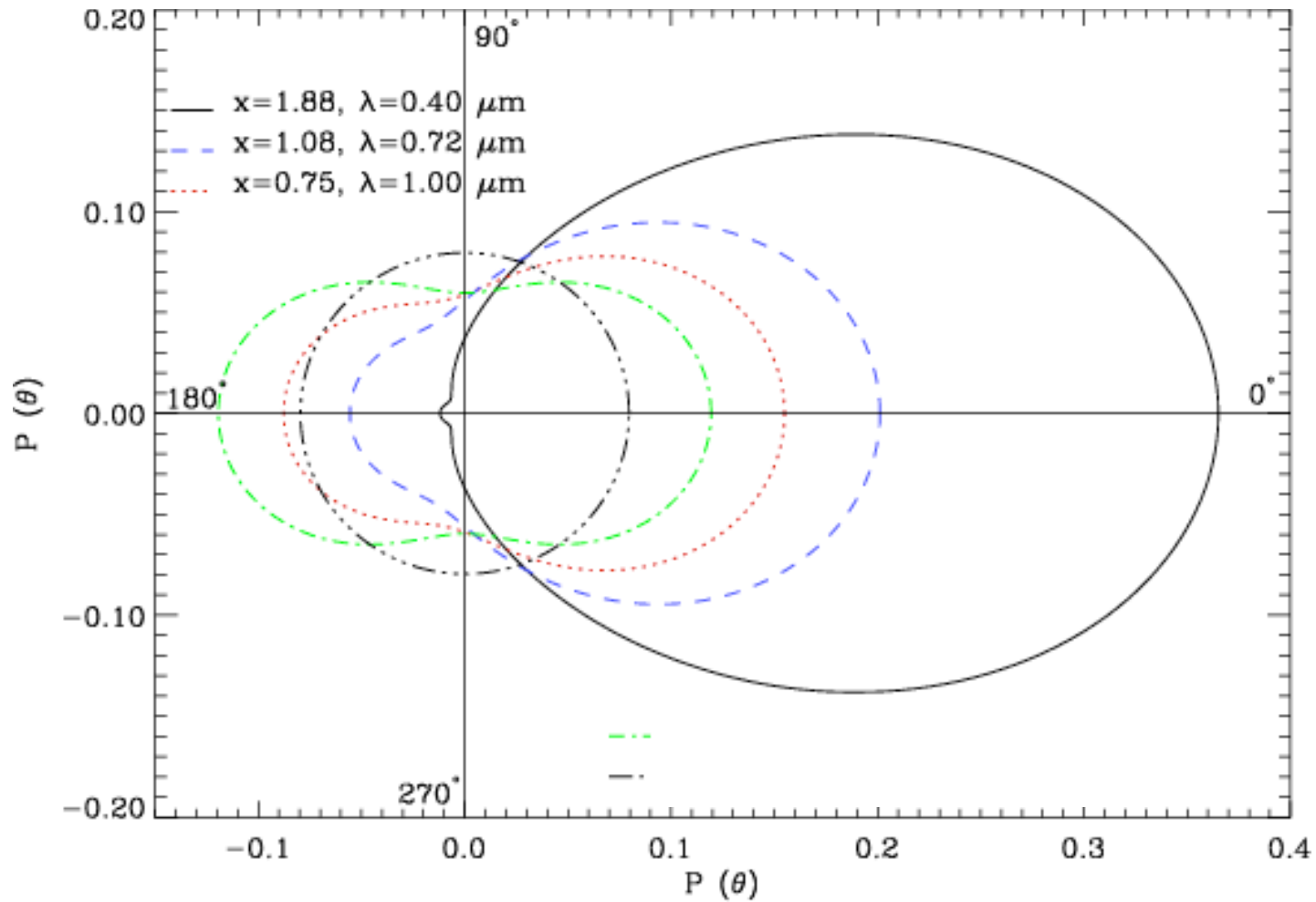
- As a result, we find that $\left| \frac{db}{d\theta} \right| = \frac{R}{2} \sin(\theta/2)$ and

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{R^2}{4}$$

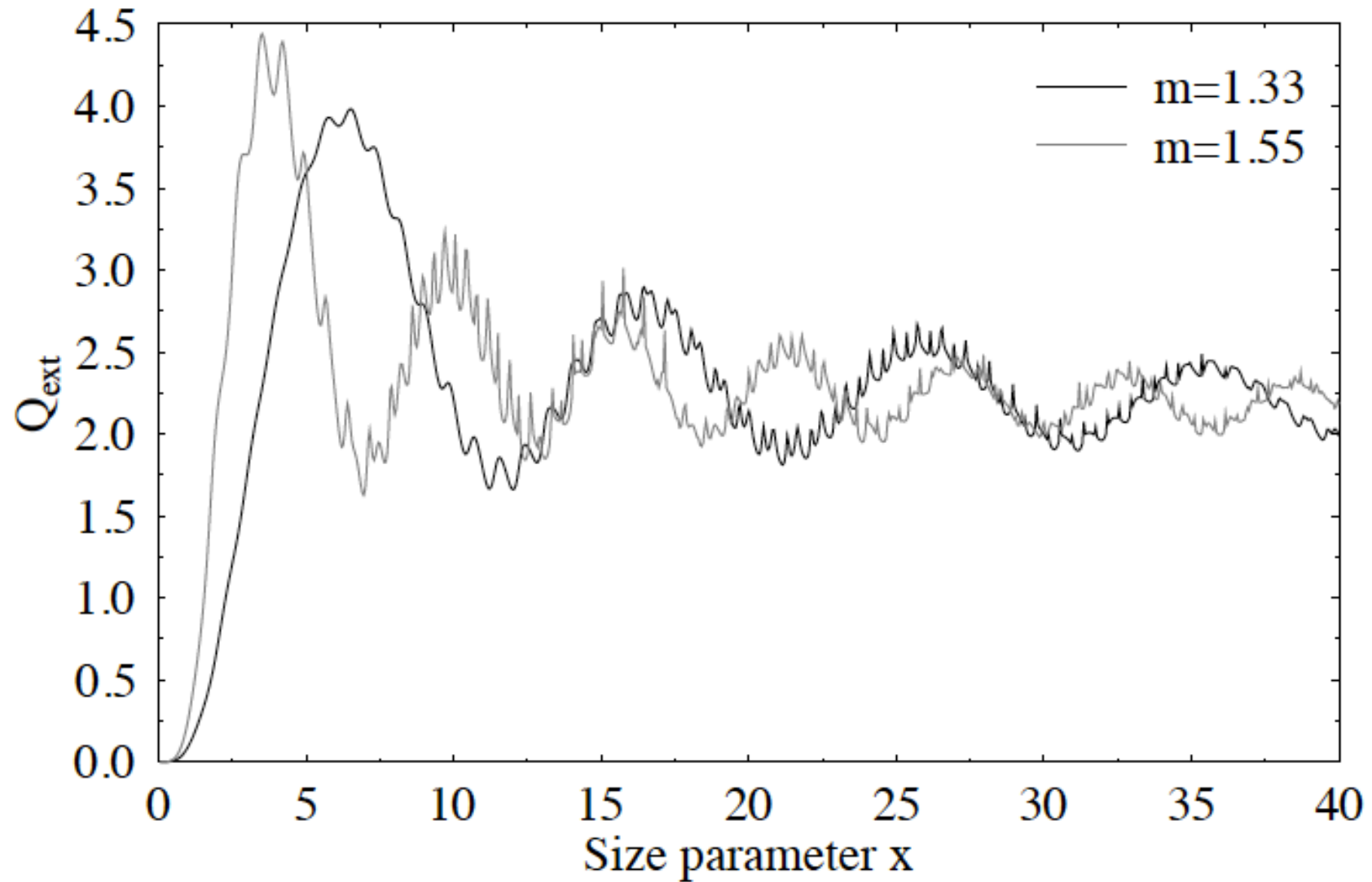
- As expected, total scattering cross section is just $\int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \pi R^2$, the projected area of the sphere.



Indicatrice de Diffusion

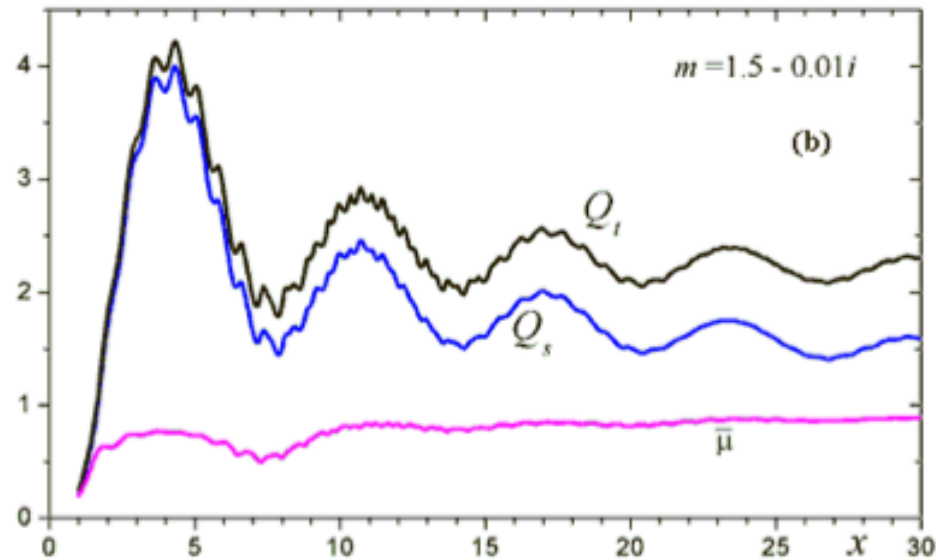
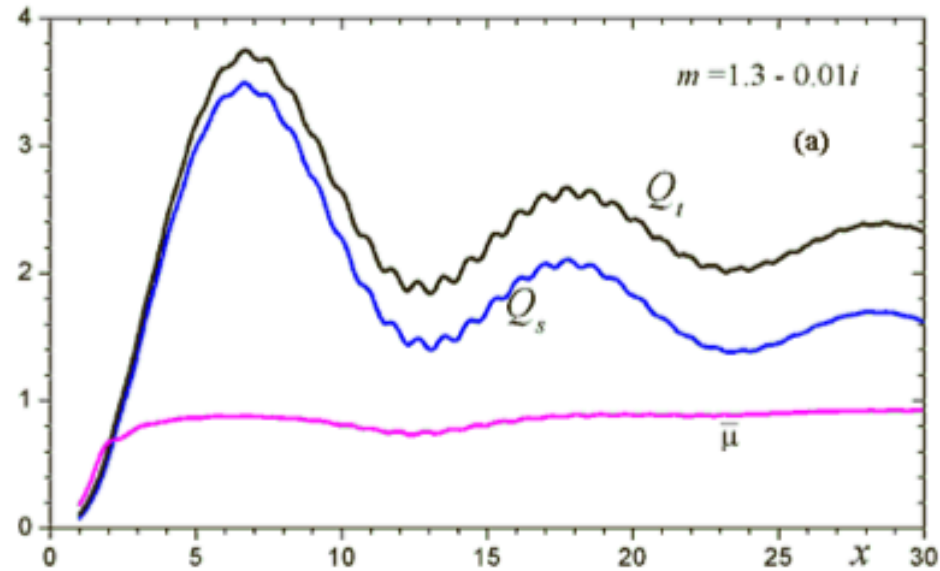


Facteur Efficacité Q

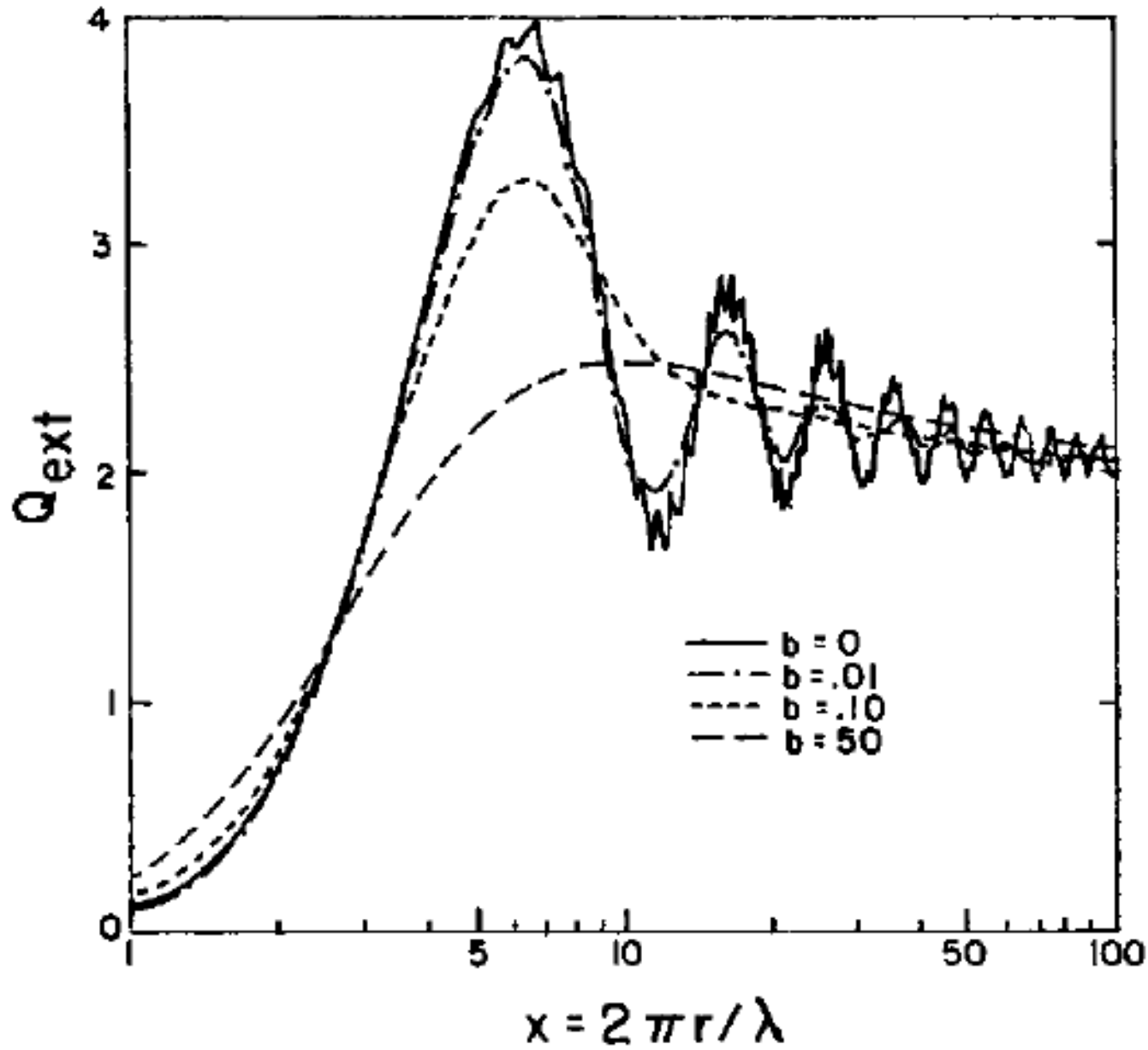


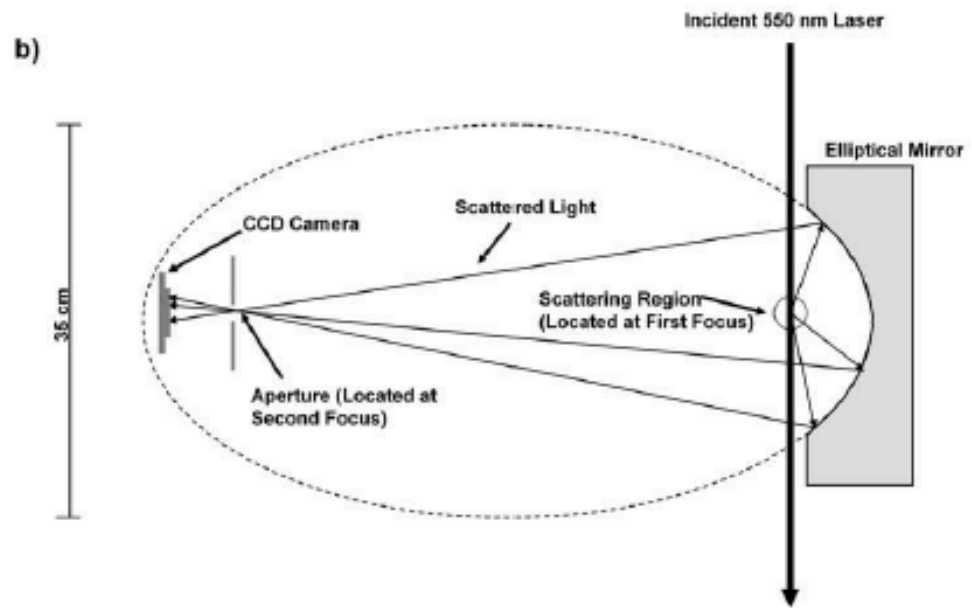
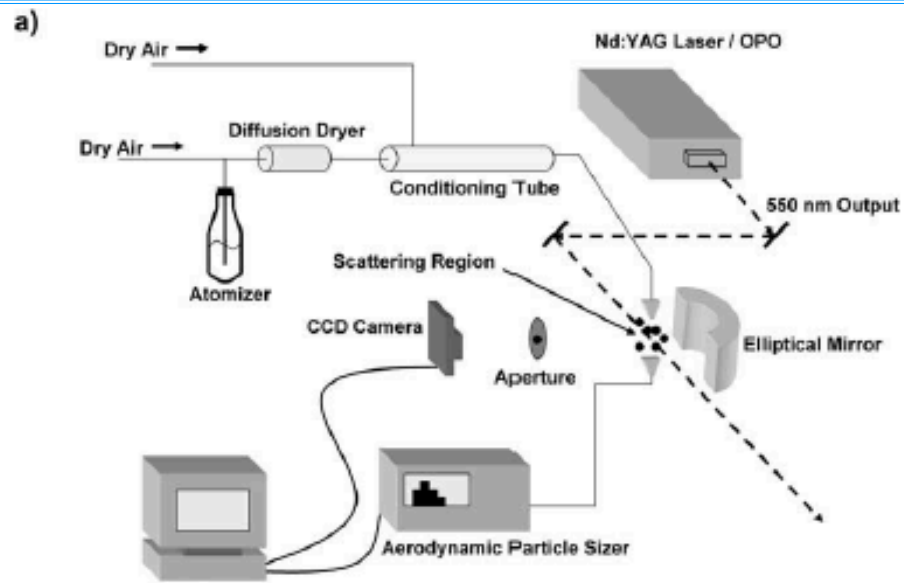


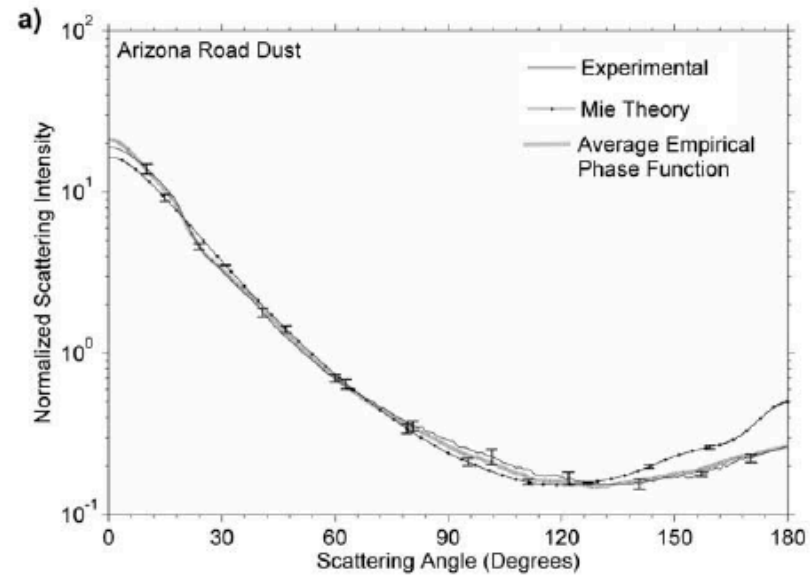
Facteur Efficacité Q



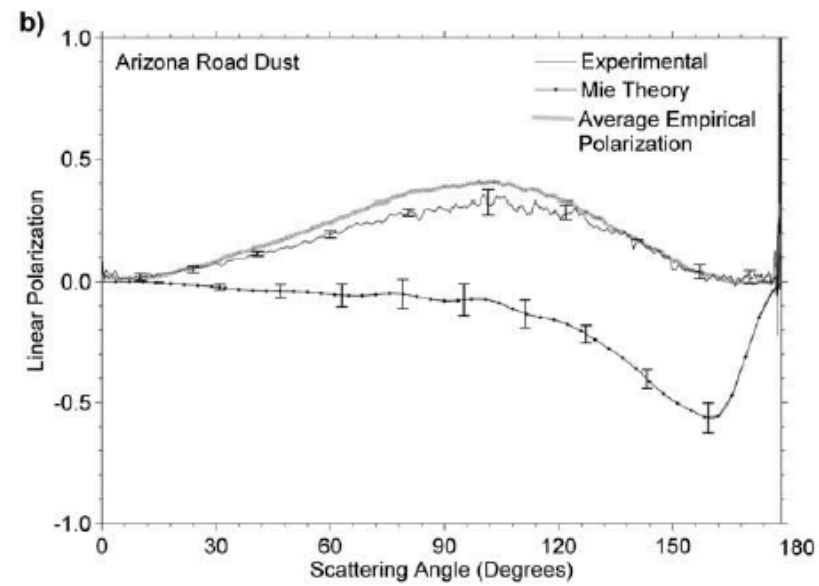
Facteur Efficacité Q







$x = 3,6$



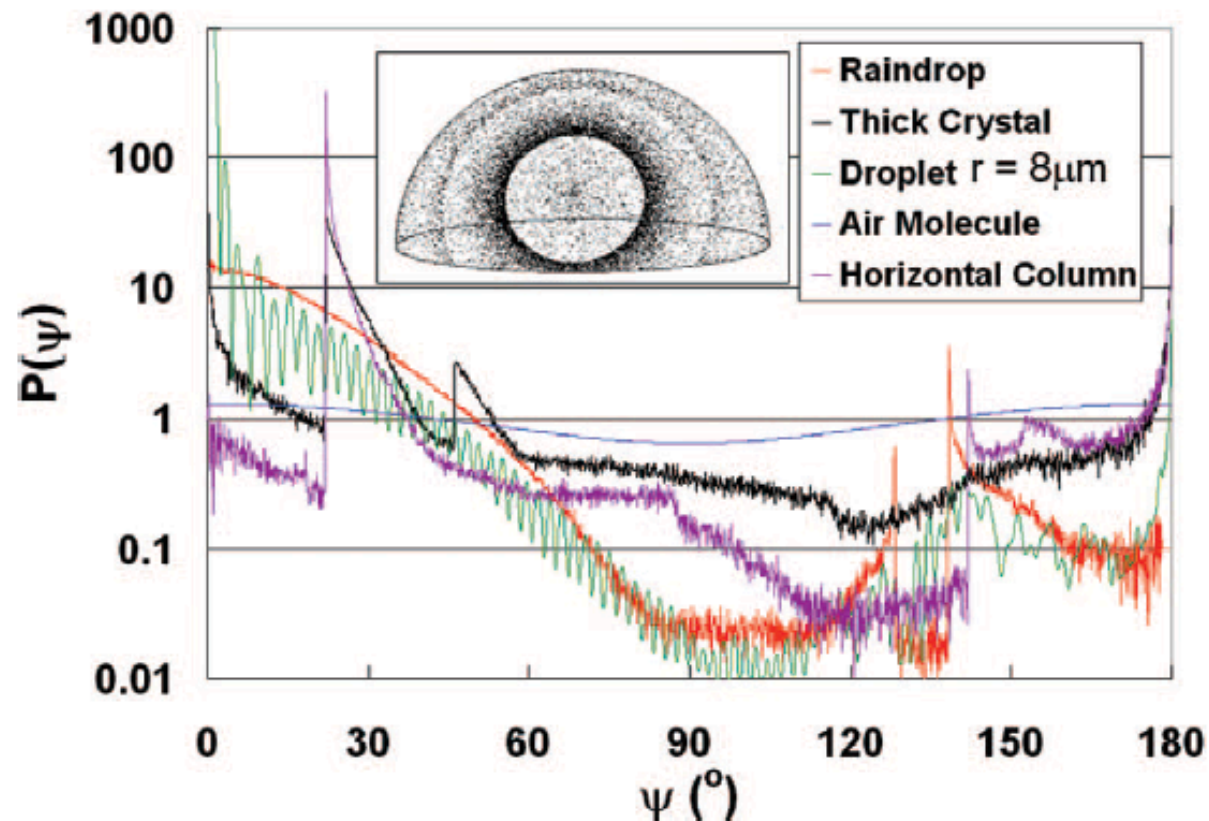
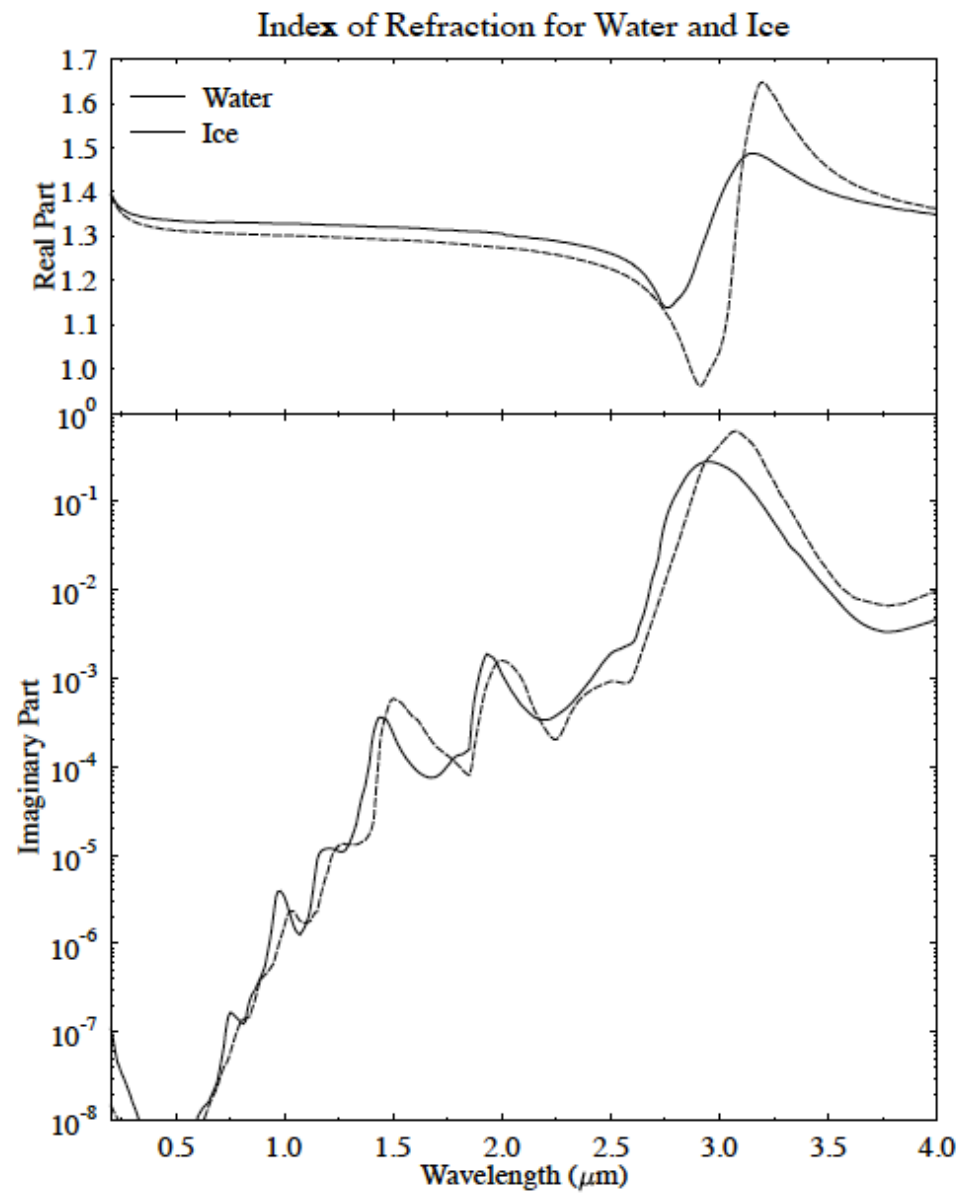
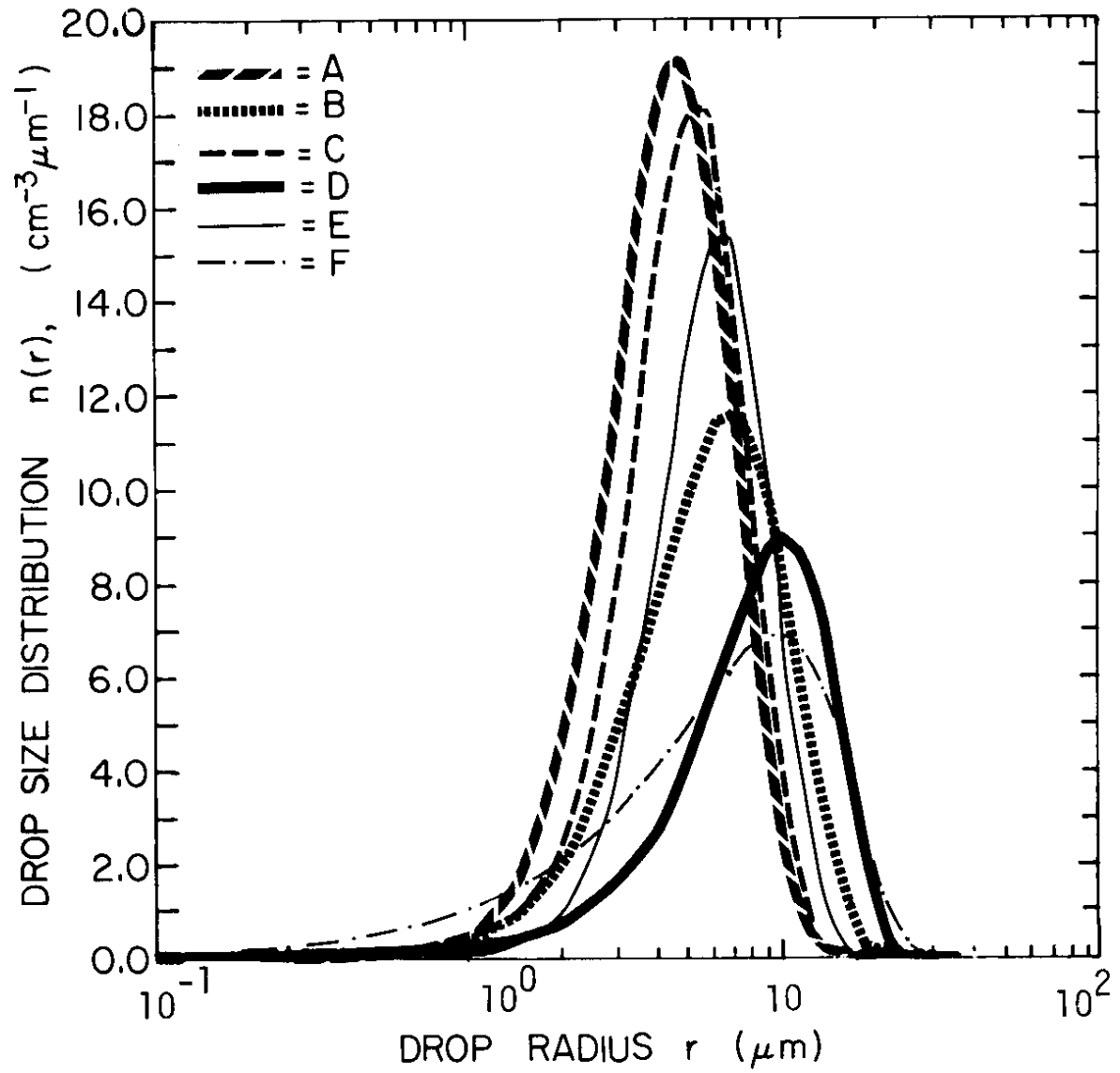


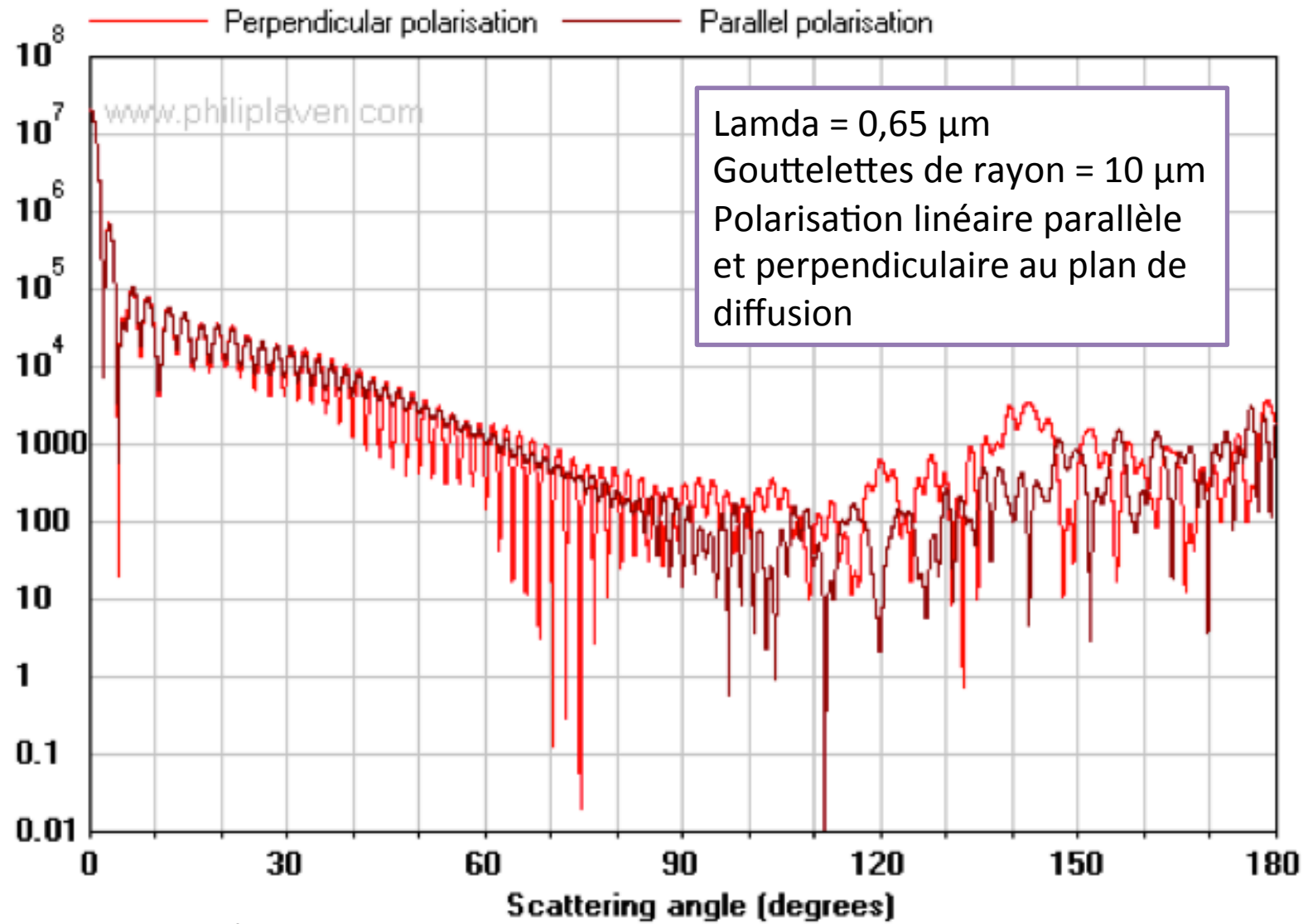
FIG. 5. Angular scattering phase function, $P(\psi)$ at $\lambda = 0.55 \mu\text{m}$ for 1) an air molecule (blue), 2) a spherical raindrop (red), 3) a thick ice crystal plate (black), 4) a cloud droplet with 8- μm radius (green), and 5) a long, horizontal column crystal (purple). Monte Carlo simulations assuming geometric optics and with three-point smoothing were run for the raindrop. Mie theory was used for the droplet. The small inset shows the distribution of scattered light over the celestial hemisphere from thick ice crystals.



Nuages Chauds



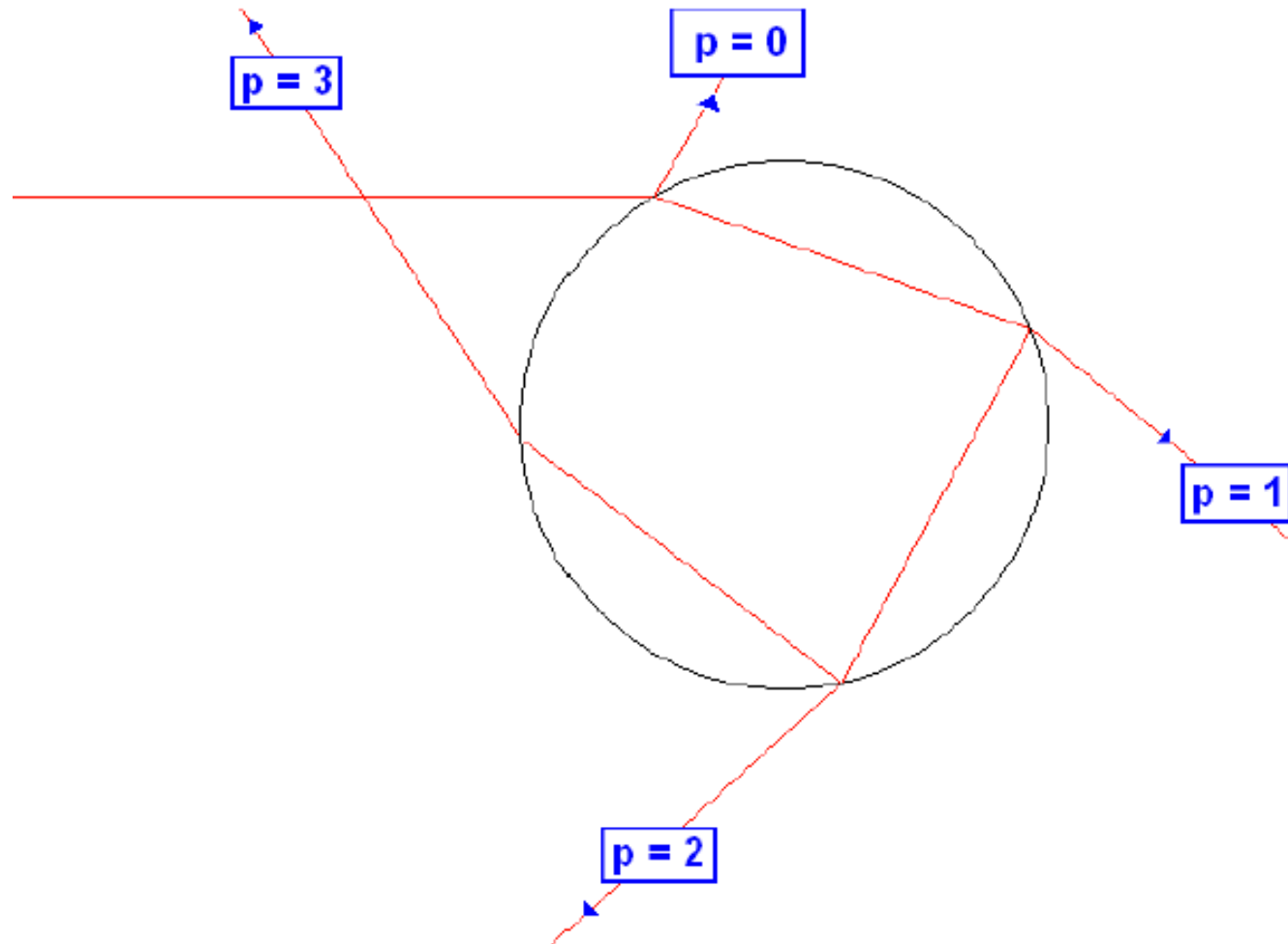
Distribution en taille
Des gouttelettes d'eau
liquide pour différents
nuages chauds
Distribution log-normale





Optique Géométrique. Séries de Debye

- $p = 0$ corresponds to external reflection plus diffraction
- $p = 1$ corresponds to direct transmission through the sphere
- $p = 2$ corresponds to 1 internal reflection (primary rainbow)
- $p = 3$ corresponds to 2 internal reflections (secondary rainbow)
- and so on



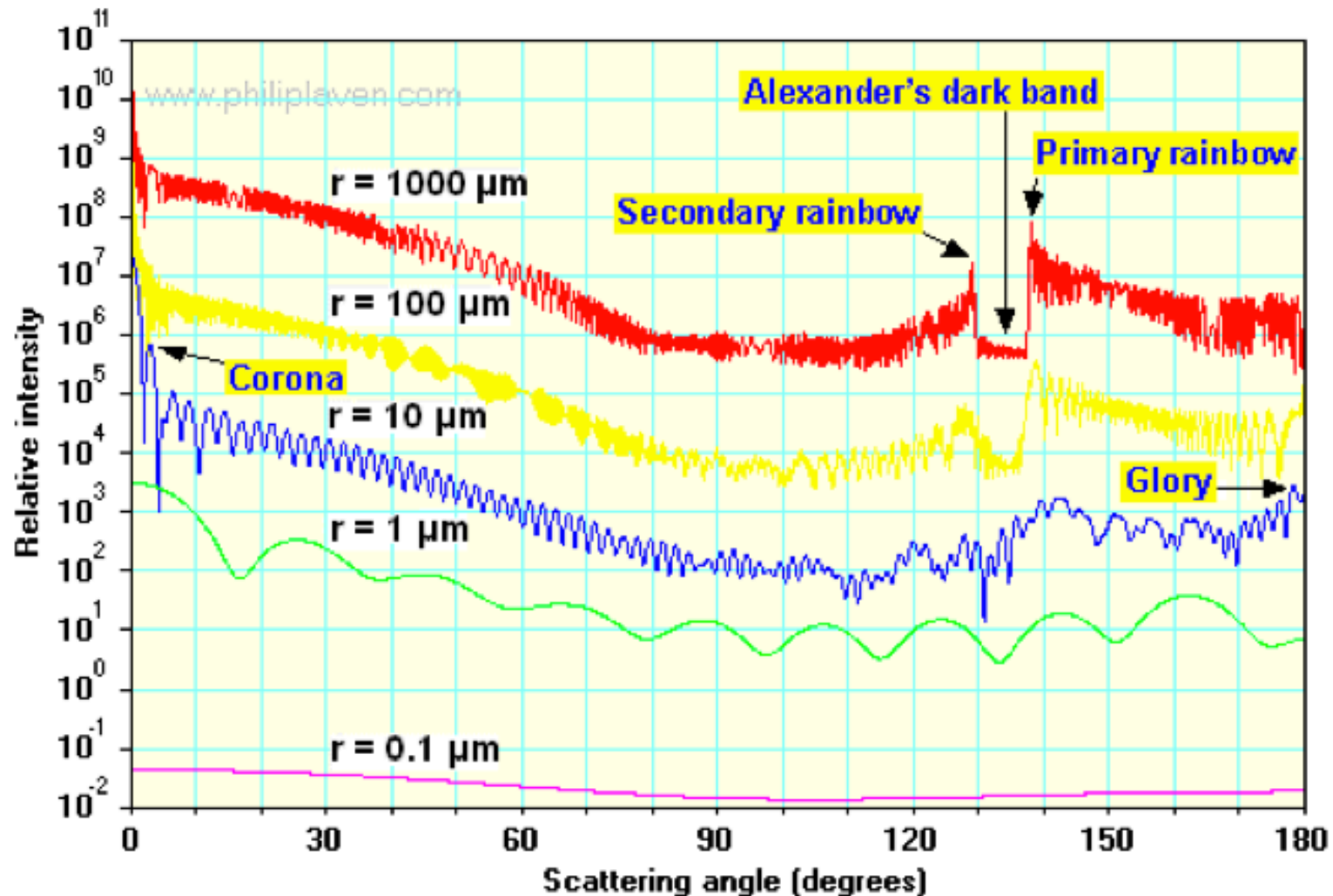
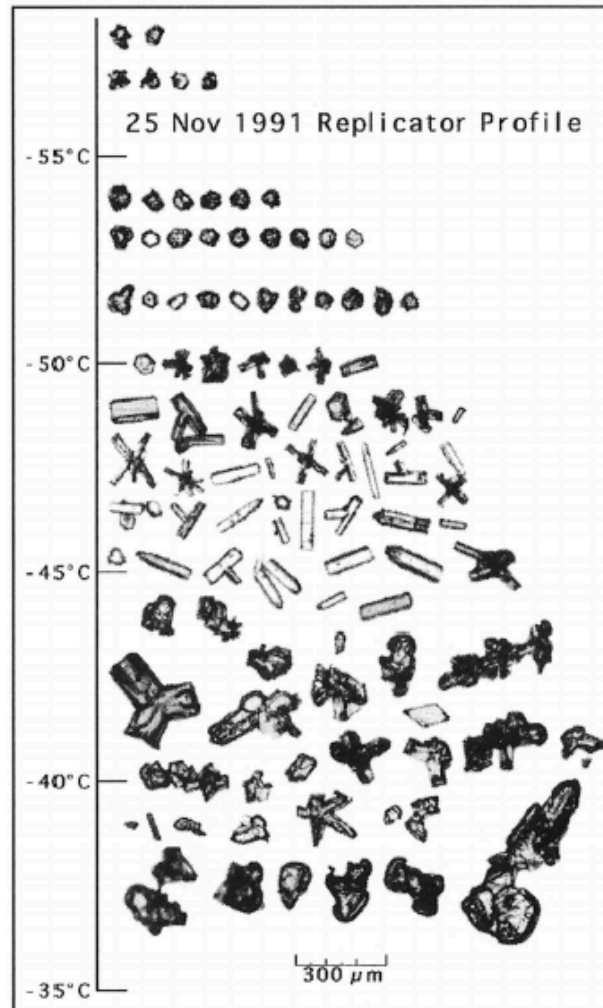


Fig. 1 MiePlot calculation of intensity for unpolarised red light (wavelength = 0.65 μm, refractive index = 1.33257) for water drops of radius 0.1, 1, 10, 100 and 1000 μm

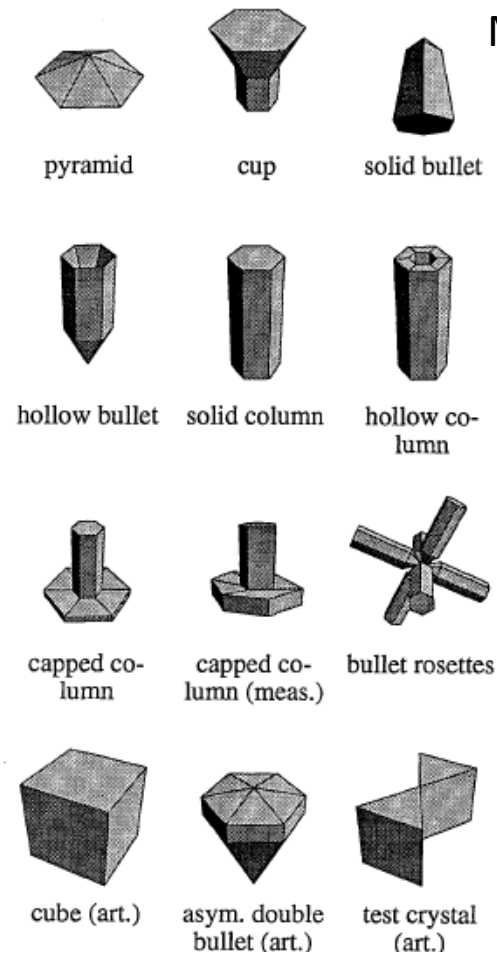
Cirrus

Orientation aléatoire des cristaux \Rightarrow approximation par diffuseurs sphériques
 Calcul de Monte Carlo pour calculer l'indicatrice de diffusion

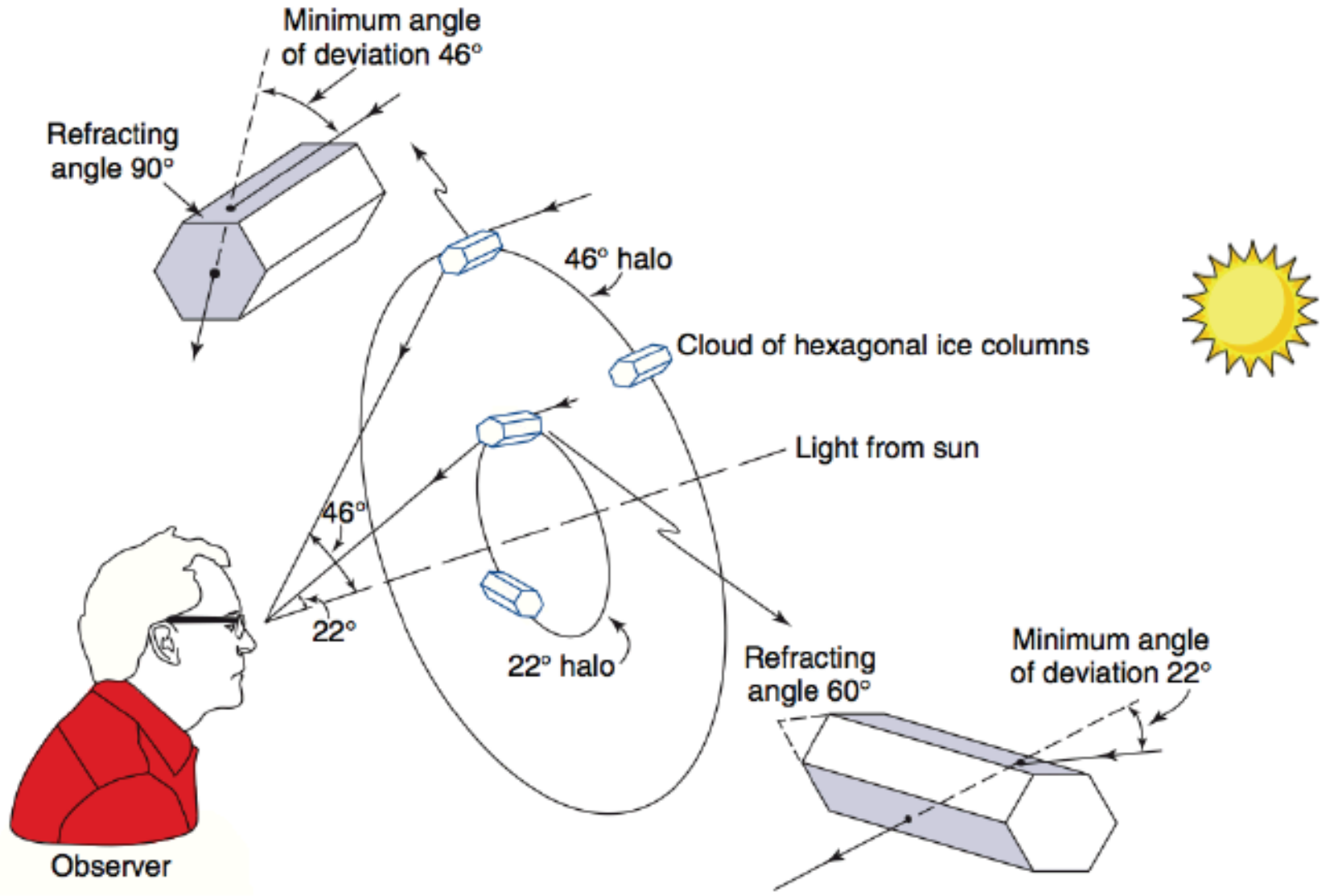
Heymesfield



Mack 1993



Halo





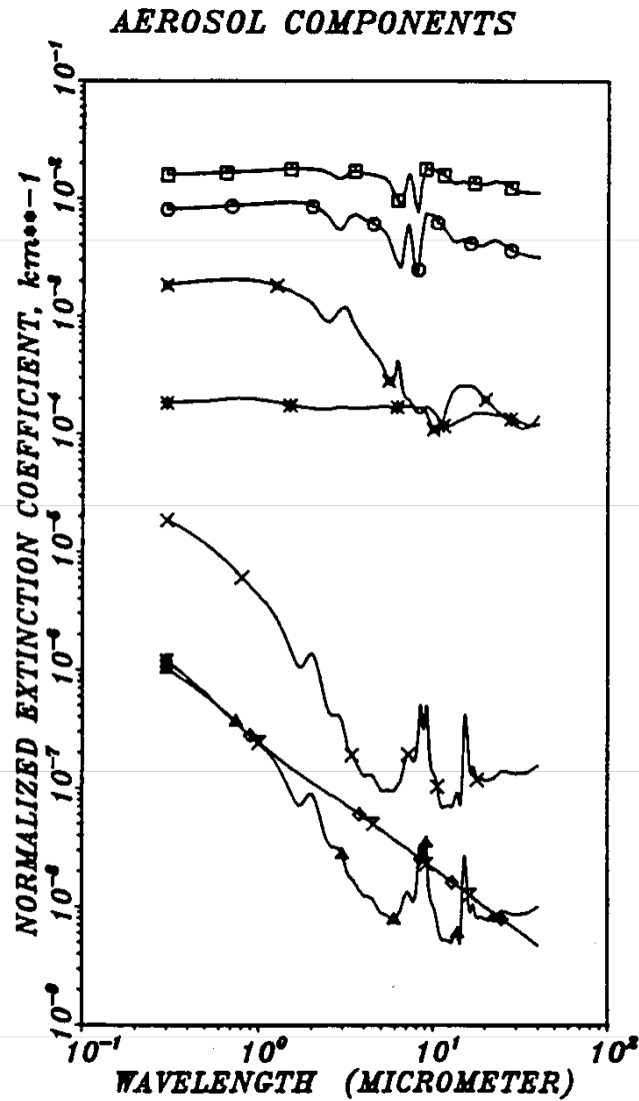
Halo



Effet Gloire



FIG. 4. (a) A beautiful glory photographed from San Francisco's Golden Gate Bridge and caused by swirling fog above cold water (photograph courtesy of L. Zinkova). (b) Full-color numerical Mie simulation of scattering of sunlight from $4.8\text{-}\mu\text{m}$ -radius water drops superimposed on the photograph of a glory taken from a commercial aircraft (image courtesy of P. Laven).



- ▣ DUST-LIKE (1)
- DUST-LIKE (2)
- ▲ WATER-SOLUBLE (1)
- × WATER-SOLUBLE (2)
- ◆ SOOT(1)
- × SOOT (2)
- × OCEANIC (1)
- OCEANIC (2)

